

Workshop

MEMPROPO 2022

Membránové procesy v potravinářství

12. října 2022

VŠCHT Praha

Ústav chemie ochrany prostředí

Organizátoři workshopu:

Česká membránová platforma, z.s.

VŠCHT Praha, Ústav chemie ochrany prostředí

Česká technologická platforma pro potraviny při PK ČR

ISBN - 978-80-907673-9-3

ISBN – 978-80-88019-49-7

Obsah

1 ÚVOD	3
2 VÝROBA AGROGELŮ S VYUŽITÍM KYSELÉ SYROVÁTKY A ODPADŮ ZE ZPRACOVÁNÍ SYROVÁTKY MEMBRÁNOVÝMI PROCESY.....	4
Ondřej Elich, Jan Drbohlav, Alexandra Šalaková, Markéta Borková, Jitka Peroutková <i>VÚM s.r.o., Praha</i>	
3 DEALKOHOLIZACE NÁPOJŮ POMOCÍ MEMBRÁNOVÝCH SEPARAČNÍCH PROCESŮ	19
Marek Šír, Martin Štengel, Albert Alfonso Cantor <i>VŠCHT Praha, Ústav chemie ochrany prostředí</i>	
4 MOŽNOSTI OMEZENÍ FOULINGU PŘI ULTRAFILTRACI MLÉKA A SYROVÁTKY	33
Ladislav Čurda <i>VŠCHT Praha, Ústav mléka, tuků a kosmetiky</i>	
5 RECYKLACE A ÚPRAVA VOD S VYUŽITÍM MEMBRÁNOVÝCH PROCESŮ	40
Peter Putz, Jaroslav Lev <i>ASIO TECH, spol s r.o., Brno</i>	
6 TECHNOLOGICKÉ CESTOVNÍ MAPY A JEJICH VYUŽITÍ V PRŮMYSLU.....	49
Jakub Peter <i>ÚMCH Praha, CZEMP Česká Lípa</i>	

1 ÚVOD

Vážené dámy a pánové,

V roce 2022 se koná již osmý ročník workshopu MEMPROPO 2022. Pořádání workshopů s tímto názvem bylo zahájeno v roce 2015 v rámci projektu *QJ 1510341 „Nové technologické postupy s využitím membránových procesů poskytující nové potravinářské produkty se zlepšenými nutričními a užitelskými vlastnostmi“* (zkráceně KUSmem). Projekt byl realizován z programu Komplexní udržitelné systému na Ministerstvu zemědělství a byl ukončen na konci roku 2018, nicméně workshopy MEMPROPO byly v rámci udržitelnosti projektu pořádány i v následujících letech, a to z iniciativy České membránové platformy a České technologické platformy pro potraviny.

Přednášky budou opět zaměřeny zejména na technologie v potravinářském průmyslu. První přednáškou je **Využití kyselých syrovátky a odpadů z membránových procesů pro výrobu agrogelů**, kterou přednese Ing. Jan Drbohlav, CSc. z VÚM s.r.o. Další příspěvek má Ing. Marek Šír, Ph.D., ÚCHOP na VŠCHT Praha s názvem **Dealkoholizace nápojů pomocí membránových separačních procesů**. Doc. Ing. Ladislav Čurda, CSc. se ve své přednášce zabývá **Možnosti omezení foulingu při ultrafiltraci mléka a syrovátky**. Aplikací membránových procesů pro úpravu vody se zabývá přednáška **Recyklace a úprava vod s využitím membránových procesů** Ing. Jaroslava Lva, Ph.D. z ASIO TECH spol. s r.o. Jako zajímavý doplněk přednášek je téma **Cestovní mapa membránových technologií pro řešení problémů v českém vodním hospodářství**, kterým se zabývá Ing. Jakub Peter, CSc. z ÚMCH Praha

Organizátoři workshopu chtějí tímto způsobem poděkovat všem prezentujícím i účastníkům workshopu za zájem a věří, že workshop MEMPROPO i letos nabídne zajímavé a užitečné informace o membránových technologiích nejen pro potravinářství.

Ing. Jan Bartoň, CSc.

Česká membránová platforma, z.s.

2 VYUŽITÍ KYSELÉ SYROVÁTKY A ODPADŮ Z MEMBRÁNOVÝCH PROCESŮ PRO VÝROBU AGROGELŮ

Ondřej Elich, Jan Drbohlav, Alexandra Šalaková, Markéta Borková, Jitka Peroutková

Výzkumný ústav mlékárenský s.r.o., Praha 6, Ke dvoru 12 a,
(elich@milcom-as.cz, drbohlav@milcom-as.cz)

Souhrn

Prezentovaná práce představuje informaci o využití vedlejších produktů, resp. odpadů mlékárenského průmyslu, jako je kyselá syrovátka, permeát z ultrafiltrace kyselé syrovátky, koncentrát z elektrodialýzy syrovátky. Tyto odpady zatím těžko nacházejí uplatnění, pro jejich obtížnou a neekonomickou zpracovatelnost. Obsahují však látky, které by se mohly využívat ve výživě lidí nebo rostlin. Konsorcium výzkumníků Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, Výzkumného ústavu mlékárenského s.r.o. a Výzkumného ústavu meliorací a ochrany půdy v.v.i. řeší na toto téma výzkumný projekt **QK1910392 „Ekologicky šetrné materiály pro intenzifikaci rostlinné výroby s půdoochrannými vlastnostmi na bázi obnovitelných zdrojů“**. Projekt je součástí programu podpory výzkumu „ZEMĚ“ Ministerstva zemědělství, Národní agentury pro zemědělský výzkum. Ideou projektu je využití především kyselé syrovátky k výrobě hydrogelů, agrogelů, které jsou schopny opakovaně vázat a postupně uvolňovat vodu pro potřeby rostlin a současně dodávat živiny, především minerální látky, případně další přidané živiny.

Úvod

Tento příspěvek je informací o zkoumání jedné z dalších možností využití syrovátky. Hlavním cílem celého projektu je navrhnout využití kyselé syrovátky, především v podmínkách ČR, pro výrobu hydrogelů a navrhnout jejich aplikaci pro půdoochranné účely. Hydrogely jsou trojrozměrné sítě přírodních, nebo syntetických polymerů schopných vázat vodu a uvolňovat vodu.

Syrovátka patří k běžně dostupným surovinám v mlékárenském průmyslu. Je vedlejším produktem především výroby sýrů a tvarohů. V závislosti na typu koagulace mléka je možné získat syrovátku sladkou nebo kyselou. Sladká

syrovátka pochází z výroby sýrů, kdy koagulace kaseinu je dosaženo enzymaticky přidavkem syřidla. Tato syrovátka obsahuje velmi malé množství kyseliny mléčné a celkem se dobře suší a uskladňuje a využívá pro další potravinářské, případně krmivářské účely. Kyselá syrovátka vzniká kyselým srážením kaseinu, snížením pH, zvýšením kyselosti, vznikem především kyseliny mléčné fermentací mléka bakteriemi mléčného kvašení. Tato syrovátka se špatně uchovává a dále špatně suší, protože kyselina mléčná má nízký bod tání a zvyšuje lepení při sušení a skladování. Z těchto důvodů je převážně považována za těžko dále využitelnou a bez efektu je využívána obvykle k výkrmu vepřů. Zdroje kyselé syrovátky z výroby tvarohů v ČR jsou relativně malé, což také nepřispívá k efektivnějšímu jejich využití.

Kvalifikovaný odhad produkce a využití syrovátky v ČR

O produkci syrovátky se ve světě i v ČR vedou seriózní statistiky jen o množstvích sušené syrovátky, případně o sušených koncentrátech syrovátkových bílkovin, nesystematicky o zahuštěné syrovátce k dalšímu nespecifikovanému použití.

Pokud chceme mít přehled o produkci syrovátky v množstvích a druzích, lze to kvalifikovaně odhadnout z produkce sýrů a tvarohů. Produkci jednotlivých druhů sýrů a tvarohu v roce 2020 s odvozenou produkcí syrovátky udává následující tabulka 1.

Tab. 1

druhy sýrů	sýry tvarohy	syrovátka	kvalita syrovátky
	t/rok	t/rok	
polotvrdé	64000	768000	sladká ředěná
tvrdé	8500	85000	sladká
extra tvrdé	7500	75000	sladká
měkké	18000	162000	sladká
čestvé	8500	68000	kyselá
tvaroh	41000	246000	kyselá

Z uvedených dat lze kvalifikovaně odhadnout, že v ČR v roce 2020 bylo vyprodukováno přibližně 1 100 000 t sladké syrovátky a přibližně 300 000 t kyselé syrovátky.

V posledních deseti letech byl trend této produkce rostoucí. U sladké syrovátky přibližně 3 % ročně a u kyselé syrovátky přibližně 6% ročně.

V posledních 10 letech velmi řídké a nesystematicky publikované prameny udávají, že v ČR bylo vyprodukováno 34 000 t/rok sušené syrovátky (sušina 95 %) a 53 000 t/rok syrovátky zahuštěné (sušina 18 % - zahuštěno reversní osmózou, nebo sušina 30 % - zahuštěno na odparkách). Zahuštěná syrovátka je transportována k dalšímu zpracování do zahraničí. Pro další výpočty lze uvažovat, že na sušenou syrovátku je zpracováno přibližně 800 000 t/rok tekuté sladké syrovátky. Na zahuštěnou syrovátku k zahraničnímu zpracování je zpracováno 200 000 t/rok sladké a kyselé syrovátky. Z celkového kvalifikovaně odhadnutého množství produkované syrovátky 1 400 000 t/rok je přibližně 800 000 t/rok sušeno a 200 000 t/rok zahuštěno a transportováno k dalšímu zpracování.

Lze tedy kvalifikovaně odhadnout, že v ČR zbývá ke zpracování 400 000 t/rok sladké a kyselé syrovátky. Tato množství se s největší pravděpodobností využívají ke krmným účelům, bez významného ekonomického efektu. To vyvolává hledání dalších možností využití těchto vedlejších produktů, až odpadů.

Obdobně špatně využitelný může být i permeát z ultrafiltrace mléka, nebo ultrafiltrace syrovátky, který je vodným roztokem především laktózy a minerálních látek obsažených v mléce, resp. v syrovátce.

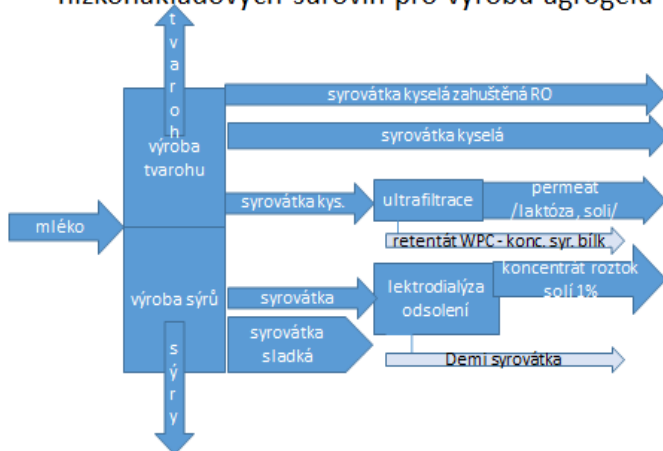
Dalším takovým produktem je koncentrát z elektrodialýzy syrovátky, který vzniká při demineralizaci syrovátky, která je pak obvykle sušena a je dobře využitelná pro další potravinářské využití např. i pro výrobu kojenecké výživy. Koncentrát je vodný roztok minerálních látek obsažených v mléce, resp. v syrovátce. V ČR permeát a koncentrát v současné době není produkován, nebo jen v omezené míře.

Potenciální zdroje pro výrobu agrogelů

Syrovátka, resp. kyselé syrovátka, případně výše zmíněné deriváty syrovátky je možné využít k výrobě hydrogelů, agrogelů. Ty v přidavku k pěstebnímu substrátu jsou nejen schopné vázat a uvolňovat vodu pro rostliny, ale nést, vázat

a uvolňovat živiny, minerální látky, obsažené ve zpracované odpadní surovině. V současné době jsou na trhu hydrogely, agrogely na bázi akrylátů. Projekt navrhuje složení hydrogelů, agrogelů na bázi karboxymethylcelulózy.

Potenciální zdroje odpadních resp. nízkonákladových surovin pro výrobu agrogelů



Obr. 2.1

Orientační složení zájmových materiálů /odpadových/ pro výrobu agro-hydrogelů

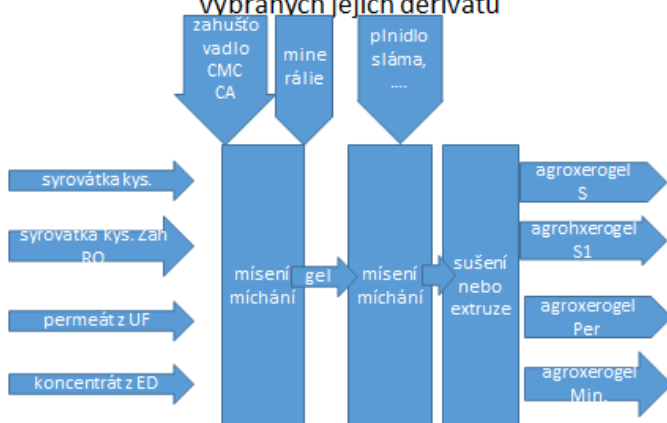
	Sušina %	Bílkoviny %	Laktóza %	Min. látky %	Kys. mléčná %
Syrovátka kyselá	6	0,5 - 0,3	4	1	1
Syrovátka kyselá zahuštěná RO	18	1,5 – 0,9	12	3	3
Permeát z UF syrovátky	6	0	4	1	1
Koncentrát z ED Syrovátky	1,5	0	0,01	1	0,06

Obr. 2.2.

Tab. 2. 2 - Orientační obsah minerálií – prvků v kyselé syrovátce

Sušina	60 000	mg/l
Popel	8 000	mg/l
K	140	mg/100 ml
Na	50	mg/100 ml
Ca	140	mg/100 ml
Mg	10	mg/100 ml
P /fosforečnany/	50	mg/100 ml
Cl /chloridy/	100	mg/100 ml
Kyselina mléčná	8 000	mg/l
Kyselina citronová	1 000	mg/l

Ideové schéma výroby agrogelů na bázi syrovátky a vybraných jejích derivátů



Obr. 2.3

Předcházejícími pracemi řešitelského kolektivu se dospělo k závěrům, že optimální gel na bázi karboxymethylcelulózy 3 až 7 % je stabilizován, zesíťován, polymerován přísadkou kyseliny citronové 1 až 5 % a močoviny 1 až 5 %.

Takto připravený hydrogel je možné aplikovat přímo do pěstebního substrátu, nebo jej dále zpracovávat.

Vzhledem k tomu, že hydrogel je velmi lepkavá látka byl zkoušen přísadka plnidla, např. slámy, rašeliny, dřevných pilin, čímž se lepkavost snižovala a manipulovatelnost zlepšovala. Nejlépe se osvědčil přísadka slámy, která sama o sobě také vykazuje značnou schopnost vázat vodu.

Takto upravený hydrogel je možné dále zpracovávat například peletizací nebo sušit na xerogel.

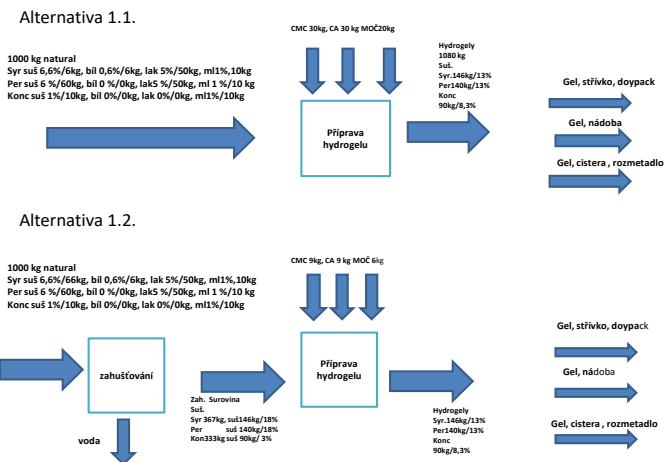
Byly provedeny pokusy bobtnavosti, vazby vody, jak připravených hydrogelů, tak xerogelů s obsahem slámy a bylo prokázáno, že gel i xerogel s obsahem slámy je schopen opětovně vázat 500 – 600 % své sušiny až 15 krát opakovaně.

Experimenty a výběr vhodných způsobů výroby hydrogelů

Byly zvažovány, analyzovány a částečně laboratorně a poloprovodně vyzkoušeny následující alternativy příprav hydrogelů, nebo xerogelů:

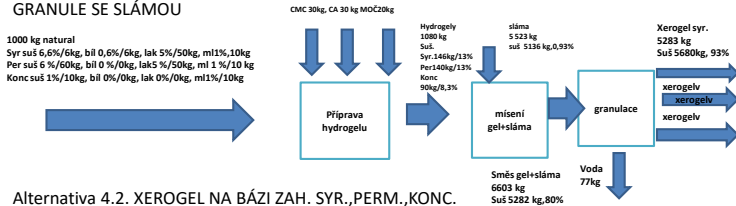
- 1.1. Hydrogely a bázi naturální syrovátky, permeátu, koncentrátu,
- 1.2. Hydrogely na bázi zahuštěné syrovátky, permeátu, koncentrátu,
- 2.1. Xerogel na bázi koncentrátu sušený na válcové sušárně,
- 2.2. Xerogel na bázi zahuštěného koncentrátu na válcové sušárně,
- 3.1., 3.2. Xerogely na bázi naturálních a zahuštěných základních surovin,
- 4.1. Xerogely na bázi naturální syrovátky, permeátu, koncentrátu, s obsahem slámy vyrobené granulací,
- 4.2. Xerogely na bázi zahuštěné syrovátky s obsahem slámy vyrobené granulací,
- 5.1. Xerogely na bázi naturální syrovátky, permeátu, koncentrátu s obsahem slámy sušené na pásové sušárně,
- 5.2. Xerogel na bázi zahuštěné syrovátky s obsahem slámy.

Na následujících schématech jsou uvedeny příklady materiálových bilancí vybraných způsobů výroby hydrogelů a xerogelů:

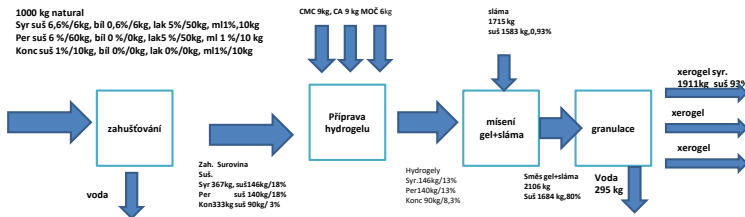


Obr. 2.4

**Alternativa 4.1. XEROGEL NA BÁZI SYR.,PERM.,KONC.
GRANULE SE SLÁMOU**



**Alternativa 4.2. XEROGEL NA BÁZI ZAH. SYR.,PERM.,KONC.
GRANULE SE SLÁMOU**



Obr. 2.5

Poloprovozními pokusy byly prověřeny následující nejperspektivnější alternativy výroby agrogelů:

Hydrogely na bázi přírodní a zahuštěné kyselá syrovátka

1.1. Hydrogely na bázi přírodní kyselá syrovátka

Vzhled těchto druhů hydrogelu vyrobených dle výše uvedeného schématu je na následujícím obrázku.



Obr. 2.6

Pro maloobjemové použití by bylo možné jej balit do zatavených polyetylenových pytlíků, nebo do sofistikovaného obalu typu doypack, nebo do plastových kbelíků apod.



Obr. 2.7



Obr. 2.8



Obr. 2.9

Efektivně byl poloprovozně vyzkoušen i způsob balení do polyetylénové hadice, balička PLYCLIP FCA 3430.



Obr. 2.10



Obr. 2.11

Velkoobjemová aplikace v polních podmínkách by mohla být provedena rozstřikováním ze zemědělské cisterny nebo použitím zemědělského rozmetadla.



Obr. 2.12

1.2. Hydrogel na bázi zahuštěné kyselá syrovátky by byl vyráběn stejným způsobem jako hydrogely z naturální kyselá syrovátky, jak je uvedeno výše, s tím, že koncentrace minerálních látek by byla úměrně vyšší zahuštění, tj. při použití syrovátky zahuštěné reverzní osmózou na 18 % sušiny, tedy přibližně 3krát. Zahuštěný permeát a koncentrát nebývá běžně k dispozici.

Xerogely na bázi kyselá syrovátky se slámou ve formě slámových granulí.

4.2. Xerogely na bázi zahuštěné kyselá syrovátky s přiměřeným obsahem slámy, ne menším než 85 % hmotnostních, **ve formě pelet** jsou velmi perspektivní. Xerogely tohoto typu na bázi zahuštěného permeátu, a zahuštěného koncentrátu jsou málo reálné, protože zahuštěný permeát, zahuštěný koncentrát nebývá běžně k dispozici.

Pro poloprovodní pokus peletizace bylo použito poloprovodní peletovací zařízení MG 100, firmy KOVO NOVAK určené ke zpracování menšího množství materiálu.

Na následujících obrázcích je celkový pohled, náhled na rotující rolny, náhled do zásobní dávkovací nádoby.



Obr. 2.13



Obr. 2.14

Výsledný xerogel na bázi zahuštěné syrovátky se slámou ve formě pelet je na následujícím obrázku.



Obr. 2.15

5.1. a 5.2. Aerogely na bázi naturální a zahuštěné syrovátky, případně permeátu, koncentrátu s obsahem slámy sušené na pásové sušárně jsou realizovatelné s vyššími energetickými nároky.

K sušení xerogelů s obsahem slámy by mohla být využita např. pásová sušička STELA HS. Řada sušiček STELA HS je určena pro sušení dřevní štěpky. Dalšími produkty, které je možné sušit, jsou kukuřice, pšenice a jiné zrniny nebo stébelnaté rostliny. Sušící žlab je uzavřený a pohyb materiálu po dně sušícího žlabu je zajišťován pomocí hrabadel.



Obr. 2.16

Závěr

Na základě provedených poloprovozních pokusů a na základě stanovených vlastností materiálů a na základě analýzy materiálových bilancí jsou jako realizovatelné navrženy následující alternativy v pořadí snadnosti realizace:

- Hydrogel na bázi přírodní syrovátky, permeátu, koncentrátu,
- Hydrogel na bázi zahuštěné syrovátky,
- Xerogely ve formě pelet na bázi zahuštěné syrovátky s obsahem slámy,
- Xerogely na bázi přírodní, nebo zahuštěné syrovátky, permeátu, koncentrátu s obsahem slámy sušené na pásové sušárně.
- Perspektivní alternativy hydrogel na bázi přírodní kyselá syrovátka a xerogel na bázi zahuštěné syrovátky a slámy ve formě granulí byly úspěšně testovány v nádobových pokusech ve Výzkumném ústavu meliorací a ochrany půdy v.v.i.

Dedikace

- Institucionální podpora MZE-RO1422
- Projekt MZE NAZV QK 1910392

Literatura

1. Průběžné zprávy za roky 2019,2020,2021 o průběhu řešení projektu: QK1910392 „Ekologicky šetrné materiály pro intenzifikaci rostlinné výroby s půdoochrannými vlastnostmi na bázi obnovitelných zdrojů“. Projekt je součástí programu podpory výzkumu „ZEMĚ“ Ministerstva zemědělství, Národní agentury pro zemědělský výzkum.
2. Zprávy za roky 2019,2020, 2021 o plnění Institucionální podpory MZE- RO1419, RO1420, RO21.
3. Čechmánková J., Skála J., Sedlařík V., Duřpeková S., Drbohlav J., Šalaková A., Vácha R.: Whey-based hydrogel for soil quality improvement according to the concept of sustainable development. Sustainability 2021, 13, 10701-10717.

3 DEALKOHOLIZACE NÁPOJŮ POMOCÍ MEMBRÁNOVÝCH SEPARAČNÍCH PROCESŮ

Marek Šír, Martin Štengel, Albert Alfonso Cantor

*Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav chemie ochrany prostředí,
Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice (email: marek.sir@vscht.cz)*

Abstrakt

Příspěvek se týká popisu hlavních membránových separačních procesů, které lze s úspěchem použít v potravinářském průmyslu při dealkoholizaci nápojů. V této souvislosti je diskutována zejména možnost přípravy nízkoalkoholického a nealkoholického piva a vína pomocí procesu membránové destilace (MD). Díky aplikaci MD lze efektivně odstraňovat etanol z alkoholických nápojů za současného využití nízkopotenciálního tepla, které vzniká např. při výrobě piva.

Úvod

V současné době probíhá na spotřebitelském trhu nová vlna zájmu o nízkoalkoholické a nealkoholické nápoje. Tento zájem je způsoben snahou výrobců nápojů o nalezení chybějících segmentů v nabídce nápojů na trhu, dále společenskými tlaky v mladší generaci (např. potřebou se odlišovat), zdravotními potřebami, prostým zákonným omezením konzumace alkoholu (řidiči, držitelé zbraní) a v neposlední řadě doporučením a tlakem WHO na omezení konzumace alkoholu pro jeho negativní vliv na zdraví populace. Možné varianty výroby nealkoholických nápojů se vzájemně liší složitostí technologie, technologickou dostupností, finanční náročností technologie a v neposlední řadě zejména sensorickými rozdíly takových výrobků a preferencí spotřebitelů.

Mezi stávající technologie dealkoholizace patří zejména:

Mžiková destilace do vakua

Víno se zahřeje a vystaví působení vysokého tlaku. Mžikovým uvolněním tlaku na trysce do vakuovaného prostoru dojde k částečnému odpaření kapalných těkavých složek dle rovnováhy kapalina-pára. K dosažení cílové hodnoty se musí proces opakovat. Nevýhodou je významná ztráta aromatických látek při kvantitativním vypořívání i ztráta vody.

Reversní osmóza

Tlakový proces 10-50 bar, 0 - 30 °C. Lze pracovat se sycenými nápoji. Přes membránu odchází především čistá voda s alkoholem. Vodu je nutno v průběhu procesu doplňovat. Aromatické látky procházejí minimálně a koncentrát zachovává organoleptické vlastnosti. Permeát je tvořen roztokem voda + EtOH. Proces umožňuje pracovat s velmi nízkými teplotami, kdy je menší ztráta aromatických látek. Potřeba zpětného doplnění vody do koncentrátu (pokud je povoleno).

Nanofiltrace

Tlakový proces obdobný RO, 0 - 30 bar, 0 - 30 °C. Významná ztráta aromatických látek, které je nutno z permeátu (alkoholové fáze) regenerovat pervaporací do původního roztoku. Nanofiltraci je možné použít k odstranění zkvasitelných cukrů a poté provést hlavní kvašení limitované množstvím cukru.

Membránová pervaporace

Odpar těkavých látek na neporézní membráně (rozpustně-difúzní princip) a následná kondenzace. Aromatické látky těkavější než etanol. Lepší selektivita ethanolu a zachování aromat do bezalkoholového stupně.

Dialýza/ Osmotická destilace

Membrána hydrofilní, rozpustně-difúzní princip, difuze po koncentračním gradientu do čisté vody přechází EtOH a aromatické látky. Nízká hustota toku membránou. Použitelné pro regeneraci aromatických látek. Odstranění EtOH z vína do 6 % bez ztráty aromatických látek.

Vakuová destilace

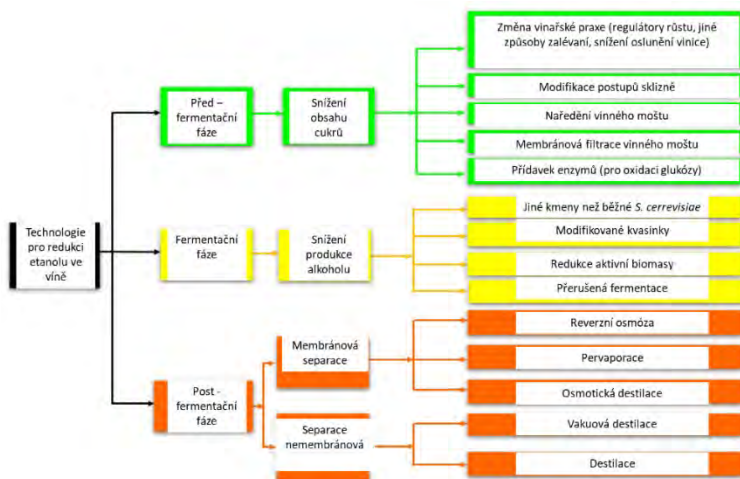
Extrakce vakuem při teplotě cca 30 °C a vakuu. Použití membrány zvyšuje pracovní plochu. Nejprve se extrahují aromatické látky – nutnost první podíl destilátu s jejich obsahem vrátit zpět do koncentrátu. Výroba <1 %vol při 15-20°C; 0,1 bar.

Spinning Cone Column – (SCC kolona = rotační patrová destilační kolona)

Mechanické zvětšení výparné plochy na rotujících patrech kolony.

Dvoustupňová extrakce

Kompilace více metod sloužící k zachování organoleptických vlastností při vyšší stupni rejekce alkoholu. V první fázi se odebírá a uchovává aroma v lehké frakci, v druhé se redukuje množství alkoholu a ve třetí se aroma regeneruje.



Obr. 3.1 - Postupy používané pro dealkoholizaci vína

Jako velmi perspektivní metoda pro dealkoholizaci nápojů se jeví membránová destilace (MD). Jedná se o rychle se rozvíjející technologii, která je používána zejména k odsolování a čištění vody, ale např. i pro separaci organických látek různé povahy z vodných roztoků. Proces membránové destilace využívá jako hnací sílu gradient teploty, čímž se liší od ostatních membránových technologií, které jako hnací sílu využívají např. rozdíl tlaků nebo koncentrací. Bariéru pro separaci představuje speciální pórovitá, nebo neporézní membrána podobně jako u reverzní osmózy (RO). K membráně přichází roztok v kapalném skupenství, nebo ve formě páry.

Typy MD se rozlišují podle toho, jak je permeát získáván. Nejrozšířenější jsou čtyři základní konfigurace. Jedná se o:

Direct contact MD (přímý kontakt)

Zkráceně označována jako DCMD. Tato metoda je charakteristická tím, že permeát je v přímém kontaktu s membránou. Na obou stranách membrány koluje vodný roztok a pára se tvoří pouze ve vrstvě membrány. Kondenzace permeátu je pak kontrolována teplotou membrány na výstupní straně. Jedná se o nejjednodušší konfiguraci membránové destilace, hlavní nevýhodou tohoto návrhu je vyšší ztráta tepla vedením.

Vacuum MD (vakuová)

Zkráceně označována jako VMD. Princip této metody je v použití vakua (podtlaku) na straně, kde vzniká permeát. Díky vakuu dochází ke kondenzaci permeátu mimo membránovou jednotku.

Airgap MD (se vzduchovou mezerou)

Zkráceně označována jako AGMD. Zde vzduchová mezera vyplňuje prostor mezi membránou a plochou, na níž dochází ke kondenzaci permeátu. Přínosem této konfigurace je snížení ztrát tepla vedením, nevýhodou je ale snížení koeficientu přenosu hmoty kvůli stacionární vzduchové mezeře.

Sweeping gas MD (s proudícím plynem)

Permeát je zde zachycován inertním plynem, který rychle proudí na straně permeátu a k jeho kondenzaci opět dochází mimo membránovou jednotku. Díky vzduchové bariéře dochází ke snížení tepelných ztrát a díky tomu, že vzduchová bariéra není stacionární, se zvyšuje i koeficient přenosu hmoty.

Efektivita celého destilačního procesu je závislá na materiálu, z kterého je membrána tvořena, na uspořádání membrány v modulu a na teplotních podmínkách. Všechny tyto předpoklady musí být optimálně vyvážené, tak aby se dosáhlo maximální účinnosti procesu. Stejně jako u RO se membrány mohou zanášet a také jim klesá životnost. K membránové destilaci se využívají membrány, které jsou běžně vyráběné z hydrofobních polymerů s póry o velikosti 0,05 – 0,2 μm . Hydrofobní charakter materiálu tvořící membrány zabraňuje interakci molekul vody s membránou. Mimo hojně používaných plochých membrán jsou při membránové destilaci s přímým kontaktem známé i výhody

použití membrán s dutými vlákny. V důsledku kompaktního balení membránových vláken lze dosáhnout povrchové plochy membrán až $500 \text{ m}^2 / \text{m}^3$.

Membrána je jedním z nejdůležitějších aspektů membránové destilace. Konečný výkon destilačního procesu je přímým důsledkem strukturálních a fyzikálně-chemických parametrů použitých membrán. Musí být porézní, hydrofobní, s dobrou tepelnou stabilitou a vynikající chemickou odolností proti vstupním roztokům.

Design membránového modulu představuje sestavení a prostorové uspořádání membrán tak, aby bylo zajištěno uzavření požadované části membrány a jejich kompaktnost. Vhodná konstrukce modulu může snížit tepelnou/koncentrační polarizaci, zanášení membrán a spotřebu energie procesu. Nejčastěji využívané moduly jsou:

Deska a rám

Uspořádání kde ploché membrány jsou vrstvené dohromady s distančními vložkami mezi dvěma deskami. Tato konfigurace plochých membrán je široce používána v laboratorním měřítku, protože je snadné modul vyčistit a membrány vyměnit. Nevýhodou je však nízká hustota povrchu membrány, což je poměr plochy membrány k objemu modulu.

Dutá vlákna

Tento modul má tisíce membrán z dutých vláken svařovaných a utěsněných ve skořepinové trubici. Vstupní roztok protéká dutým vláknem a permeát se shromažďuje na vnější straně vlákna (in - out) nebo vstupní roztok proudí z vnější strany dutých vláken a permeát se shromažďuje uvnitř vlákna (out-in). Hlavní výhody modulů s dutými vlákny jsou velmi vysoká hustota povrchu membrán a nízká spotřeba energie. Nevýhodou je vysoká tendence k zanášení, a obtížné čištění a údržba, většinou je nutná výměna celého modulu.

Trubkové

V tomto typu modulů je membrána ve tvaru trubice a vložena mezi dvěma válcovitými komorami (teplá a studená komora). Trubkový modul má malou tendenci k znečištění, snadno se čistí a má vysokou účinnost, oproti tomu má malou hustotu membrány a vysoké provozní náklady.

Spirálně vinuté

V tomto typu jsou ploché membrány a distanční vložky ovinuty kolem děrované centrální sběrné trubky. Vstupní roztok se pohybuje přes membránový povrch v axiálním směru, zatímco permeát proudí radiálně do středu a vystupuje přes centrální sběrnou trubku. Tyto moduly mají dobrou membránovou hustotu, průměrnou tendenci k zanášení a přijatelnou energetickou náročnost.

V odborné literatuře je prezentována řada metod separace etanolu z různého typu nápojů. Jednotlivé metody separace lze porovnat např. podle účinnosti odstranění etanolu nebo selektivity odstraňování jednotlivých těžkých složek nápojů. Selektivita výrazně ovlivňuje chuťové vlastnosti výsledného produktu. Z hlediska membránové destilace je naprostý nedostatek praktických výsledků, které byly získány jinak než v laboratorní měřítku.

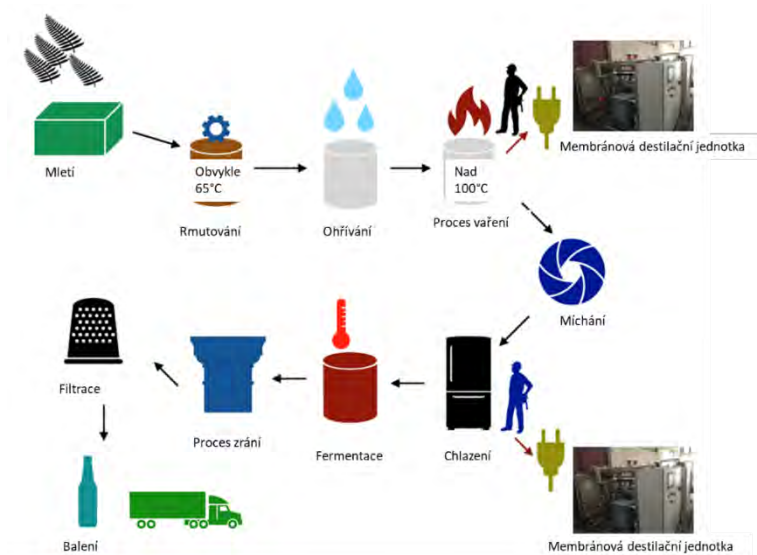
Obecně proces membránové destilace spočívá na teplotním gradientu, kde na koncentrátové straně membrány za zvýšené teploty dochází na rozhraní kapalina-membrána k odparu kapalné fáze za vzniku páry. Tato pára prochází skrze hydrofobní membránu na permeátovou stranu o nižší teplotě, kde následně kondenzuje. Princip membránové destilace spočívá v rozdílném tlaku nasycených par kapalin, kdy se zvyšující se teplotou tento tlak roste. Celý proces nepotřebuje dodatečný tlak na rozdíl od dalších membránových procesů jako je například ultrafiltrace, nanofiltrace, reverzní osmóza apod. Podobným procesem, který funguje na stejném principu jako membránová destilace je osmotická destilace, kde obě strany mají stejnou teplotu a tato teplota je v průběhu destilace konstantní. Membrány pro membránovou destilaci jsou nejčastěji z PTFE, PVDF či PP. Hydrofobní charakter u membrán udává velikost tzv. *contact angle*, který označuje smáčivost materiálu membrány (*wetting*).

Klíčovým parametrem pro charakterizaci membrány ve vztahu ke zpracovávanému roztoku je tzv. *liquid entry pressure* (LEP). Jedná se o minimální hydrostatický tlak, který musí být aplikován na vstupní kapalinu, aby byly překonány hydrofobní síly membrány a kapalina pronikla do pórů membrány. LEP je vlastností každé membrány, vysoká hodnota LEP zabraňuje pronikání vody do pórů membrány, toho lze dosáhnout při použití membránového materiálu vysokou hydrofobností a malou velikostí pórů, ovšem s velikostí pórů membrány klesá také její propustnost. V případě separace vodného roztoku s obsahem alkoholu lze očekávat výrazné snížení LEP oproti čistému vodnému roztoku.

Membrány mají různé velikosti pórů (nejčastěji $0,2\mu\text{m}$ – $0,45\mu\text{m}$), takže by nemělo docházet k zanášení membrán usazením mikroorganismů uvnitř pórů při odhadované velikosti mikroorganismů $1\mu\text{m}$ – $10\mu\text{m}$. Pokud nedojde k odstranění mikroorganismů před vstupem např. vína do procesu membránové destilace, tak hrozí riziko tzv. „biofoulingu“ (nahromadění mikroorganismů na stěně membrány), které snižuje účinnost celého procesu a snižuje životnost membrány.

Zvýšená teplota na koncentrátové straně má za následek snížení koncentrace těkavých organických látek, které jsou ve víně ceněny a mají významný vliv na sensorické vlastnosti. Z tohoto důvodu nelze využívat vysokou teplotu na koncentrátové straně, čímž se dále snižuje průtok permeátu. Další nepříznivým faktorem je postupné zahušťování koncentráту (vína). V závislosti na požadavcích a míře zahuštění je možné přidávat deionizovanou vodu pro zachování sensorických vlastností. Barva vína by se v průběhu membránové destilace neměla měnit.

Otázka nastává v případě regenerace, nebo spíše čištění membrán. Z důvodu udržení požadovaných hygienických standardů a s tím souvisejícím použitím vyhovujících materiálů je třeba zjistit, jaké úsady způsobují zanášení membrán a možnost jejich odstraňování. Pokud dojde k usazení nečistot vně pórů, nelze je z hlediska vlastnosti membrán tlakově propláchnout. Tím by došlo k poškození membrán. Je třeba vybrat vhodné činidlo, kterým se případně membrány oplachují, aby se zvýšila jejich životnost.



Obr. 3.2 - Hlavní procesy v produkci piva, u kterých lze uvažovat o opětovném využití tepla.

Experimentální část

Poloprovodní jednotka pro testování dealkoholizace.

Poloprovodní jednotka disponuje částečně autonomním řízením, samoregulací a vzdáleným přístupem umožňující kontrolu při dlouhodobém provozu. Je vybavena integrovaným tepelným čerpadlem umožňující provoz bez vnějšího zdroje chladu. Je navržena pro samostatný provoz ale i přímé zapojení na stávající technologie.

Technické parametry

Jednotka sestává ze dvou hydraulických okruhů, které jsou členěny na funkční úseky:

- membránový modul
- senzorové pole
- cirkulační pumpy
- zásobní nádrže
- tepelné čerpadlo
- tepelný výměník
- by-pass napojovací místa

Tyto funkční celky mohou být zapojeny a tím se mění konfigurace celé sestavy a potažmo způsob využití v závislosti na navržené funkci v dané lokaci. Jednotka tak může pracovat ve vsádkovém režimu, průtočném režimu, či hybridním. Může být využita k výrobě destilované vody do samostatného produktu, zahušťování teplého roztoku či obohacování chladného. Potřebné provozní teplo může získávat přímo ze vstupních médií, nebo pomocí vlastního tepelného čerpadla.

Jednotka pro MD byla vybavena membránovým modulem byl vybaven 10 plochými PTFE membránami pro MD o porozitě 0,45 μm (Tetratex 1303, Donaldson).

V testovaném provozním režimu byla provedena řada vsádkových experimentů s rozdílnou vstupní koncentrací etanolu, rozdílným průtokem koncentrátu a permeátu a s rozdílným teplotním gradientem. Cílem experimentů bylo získat data pro výpočet membránového toku J pro demineralizovanou vodu a etanol. Dále byla na základě změřených parametrů vypočítána specifická spotřeba energie (SEC – specific energy consumption a tepelná účinnost (TE – thermal efficiency).

Tab. 3.1 - Testovaný rozsah koncentrací etanolu, průtoků a teplot.

Parametr	Testovaný rozsah
Koncentrace etanolu (koncentrát)	0–20 % obj.
Koncentrace etanolu (permeát)	0–10 % obj.
Teplota (koncentrát)	30–55 °C
Teplota (permeát)	5–25 °C
Průtok (koncentrát)	80 l/min, 100 l/min
Průtok (permeát)	80 l/min, 100 l/min
Vstupní objem (koncentrát)	200–400 l
Vstupní objem (permeát)	200 l



Obr. 3.3 - Jednotka pro membránovou destilaci včetně zásobních nádrží na permeát a koncentrát a tepelného čerpadla.

Použité metody

Pro laboratorní analýzu obsahu etanolu v permeátu i koncentrátu byl použit plynový chromatograf DANI Master VH s FID detektorem, Master SHS statickým autosamplerem a kapilární kolonou Rtx-VMS (Restek Corporation, U.S.). Byly připraveny vzorky a kalibrační roztoky v objemu 5 ml do 20 ml vialek s krimpovacími bimetalickými víčky se septem ze silikonu a PTFE. Statickým autosamplerem bylo nastříknuto 1000 μ l plynné fáze z head-space prostoru. Podmínky GC-SHS byly následující:

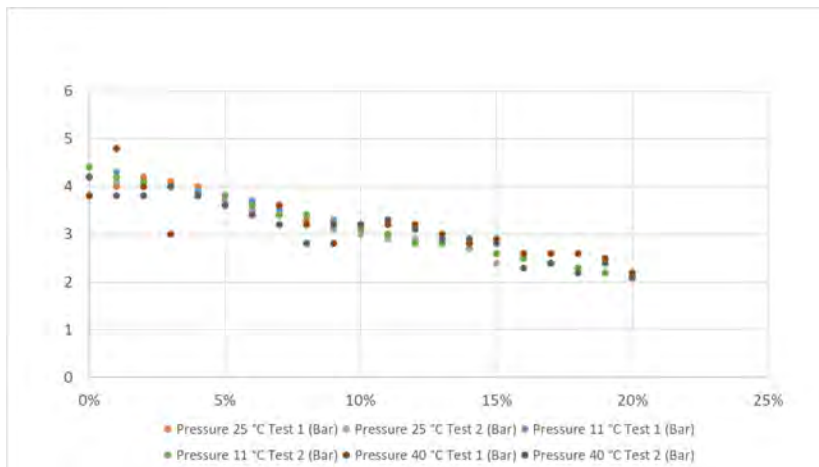
- Pulsed split; 1:30 split; split flow 240 ml/min; press flow 8 ml/min
- Kolona: fused silica; 29 m X 0,25 mm; tloušťka kolony 1,4 μ m
- Teplotní program: 40 °C po dobu 5 min
- Detektor: teplota 300 °C; N₂ = 30mL/min, H₂=40 ml/min; vzduch = 400 ml/min
- Teplota injektoru: 150 °C

Headspace: inkubační teplota: 80 °C; Manifold: 100 °C; Transfer line: 120 °C; ustanovení rovnováhy 1 min.

Pro měření liquid entry pressure (LEP) byla použita ruční aparatura vybavené manometrem o rozsahu 0 – 0,5 Mpa. Měřeny byly roztoky etanolu o koncentraci 0 – 20% obj. za teploty 11°C, 25°C a 40°C.

Výsledky

V daném textu jsou zveřejněny pouze dílčí výsledky experimentů formou ukázky grafu závislosti liquid entry pressure na koncentraci etanolu v roztoku a na jeho teplotě.



Obr. 3.4 - Ukázka závislosti liquid entry pressure (LEP) na teplotě a koncentraci etanolu v roztoku.

Závěr

Membránová destilace se jeví jako velmi efektivní metoda pro odstraňování etanolu z alkoholických nápojů. Díky jejímu využití mohou být připraveny nápoje s širokým rozmezím koncentrací zbytkového alkoholu od nealkoholických po nízkoalkoholické. Využití membránové destilace je efektivní zejména pokud je v provozu přítomen zdroj odpadního tepla, což je zajištěno zejména v procesu výroby piva.

Literatura

1. Alkhudhiri, Abdullah, Naif Darwish, and Nidal Hilal. "Membrane distillation: a comprehensive review." *Desalination* 287 (2012): 2-18
2. Brányik T., Silva D.P., Baszczyński M., Lehnert R., Almeida e Silva J. B., A review of methods of low alcohol and alcohol-free beer production, *Journal of Food Engineering*, 108 (4) (2012), pp. 493-506
3. Deshpande, J., Nithyanandam, K., and Pitchumani, R. (2017). Analysis and design of direct contact membrane distillation. *J. Mem. Sci.* 523, 301–316. doi: 10.1016/j.memsci.2016.10.004
4. Drioli, Enrico, Aamer Ali, and Francesca Macedonio. "Membrane distillation: recent developments and perspectives." *Desalination* 356 (2015): 56-84
5. Eleiwi, F., Ghaffour, N., Alsaadi, A. S., Francis, L., and Laleg-Kirati, T. M. (2016). Dynamic modeling and experimental validation for the direct contact membrane distillation (DCMD) process. *Desalination* 384, 1–11. DOI: 10.1016/j.desal.2016.01.004
6. Francisco Virgili: GWI Q4 Desalination Market Review and Forecast Points to Some Improvement in Contracted Capacity, IDA Newsletter, December 2015
7. Gude, Veera Gnaneswar. "Energy storage for desalination processes powered by renewable energy and waste heat sources." *Applied Energy* 137 (2015): 877-898
8. Janajreh, I., Kadi, K. E., Hashaikeh, R., and Ahmed, R. (2017). Numerical investigation of air gap membrane distillation (AGMD): Seeking optimal performance. *Desalination* 424, 122–130. doi: 10.1016/j.desal.2017.10.001
9. Joshi, V.K.; Sharma, S.; Thakur, A.D. Wines: White, Red, Sparkling, Fortified, and Cider. In *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Food and Beverages Industry*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2016; pp. 353–406
10. Longo, R.; Blackman, J.W.; Torley, P.J.; Rogiers, S.Y.; Schmidtke, L.M. Changes in Volatile Composition and Sensory Attributes of Wines during Alcohol Content Reduction. *J. Sci. Food Agric.* 2017, 97, 8–16
11. M.S.Khayet, T. Matsuura, *Membrane Distillation: Principles and Applications*, Elsevier Science & Technology, 2011
12. L.M. Schmidtke, J.W. Blackman, S.O. Agboola Production technologies for reduced alcoholic wines *Journal of Food Science*, 77 (1) (2012), pp. R25-R41

13. Swaminathan, J., Chung, H. W., Warsinger, D. M., and Lienhard, H. V. (2016b). Membrane distillation model based on heat exchanger theory and configuration comparison. *Appl. Energy* 184, 491–505. doi: 10.1016/j.apenergy.2016.09.090
14. Varela, C.; Dry, P.R.; Kutyna, D.R.; Francis, I.L.; Henschke, P.A.; Curtin, C.D.; Chambers, P.J. Strategies for Reducing Alcohol Concentration in Wine. *Aust. J. Grape Wine Res.* 2015, 21, 670–679
15. Wu, H. Y., Tay, M., and Field, R. W. (2016). Novel method for the design and assessment of direct contact membrane distillation modules. *J. Mem. Sci.* 513, 260–269. doi: 10.1016/j.memsci.2016.04.009

4 MOŽNOSTI OMEZENÍ FOULINGU PŘI ULTRAFILTRACI MLÉKA A SYROVÁTKY

Ladislav Čurda, Dmytro Harkavchenko, Jiří Štětina

VŠCHT Praha, Ústav mléka, tuků a kosmetiky

První průmyslový ultrafiltrační systém (UF) byl instalován v r. 1969 (regenerace elektrolaku z oplachové vody v autolakovně) a již rok na to byl použit v průmyslovém měřítku i pro UF syrovátky. UF se poměrně rychle rozšířila a poměrně rychle pokračuje v růstu i v současné době. Jedním z hlavních problémů, který limituje ještě širší uplatnění, je fouling (zanášení) membrán.

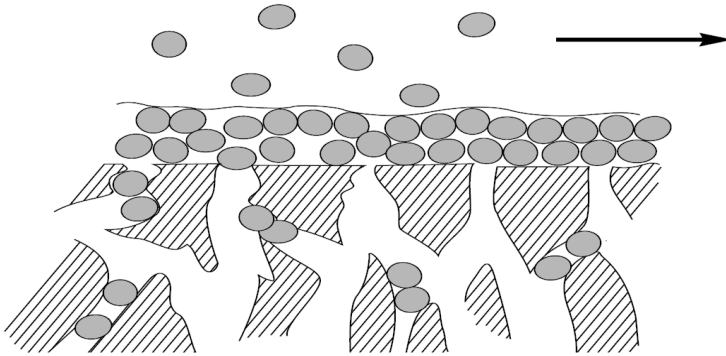
Fouling a možnosti jeho omezení

Fouling obecně závisí na řadě faktorů. K hlavním patří vlastnosti membrány a separovaných molekul, typ UF modulu a celkový design zařízení, podmínky procesu i způsob čištění membrán. Primární příčinou zanášení membrán je koncentrační polarizace. To je jasně vidět na rozdílu v toku čisté vody a roztoku s makromolekulárními látkami, jako je syrovátka nebo mléko. V případě vody nemůže docházet k hromadění makromolekul na povrchu membrány, dochází k blokování některých pórů membrány, vytváření gelové vrstvy na povrchu membrány (Obr. 4.1 a 4.2). Důsledkem je snížení toku i o jeden řád ve srovnání s vodou, k odporu membrány se rovnici 1 přidávají další členy (rovnice 2):

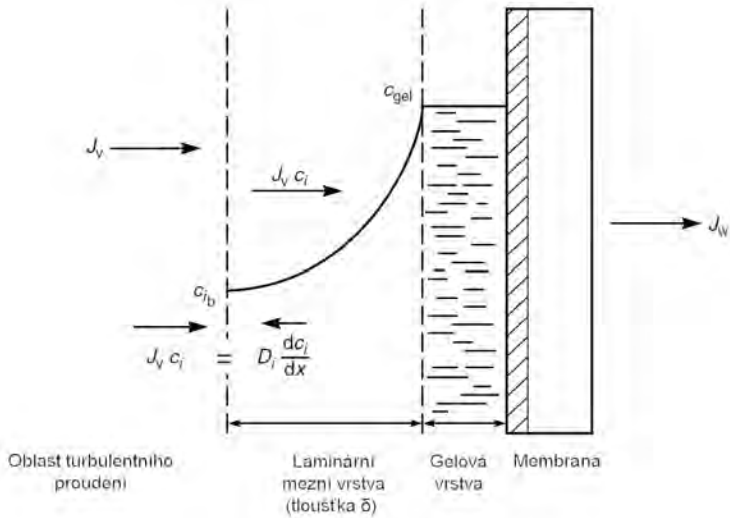
$$J = \frac{\Delta P}{\eta \cdot R_{tot}} \quad (1)$$

$$R_{tot} = R_m + R_{cp} + R_g + R_p + R_a \quad (2)$$

kde R_{tot} je celkový odpor, R_m je odpor membrány, R_{cp} je odpor polarizační vrstvy, R_g je odpor gelové vrstvy, R_p odpovídá blokování pórů, R_a adsorpci na stěny pórů.



Obr. 4.1 - Fouling membrány – vytváření gelové vrstvy, ucpávání pórů membrány na povrchu i uvnitř separační vrstvy (upraveno podle Baker, 2004).



Obr. 4.2 - Koncentrační polarizace (upraveno podle Baker, 2004)

Fouling se projevuje i na závislosti toku na tlaku, kdy pro vodu lineárně stoupá, zatímco koloidní roztok zvyšování toku s rostoucím tlakem zpomaluje, rychle se vytváří gelová vrstva a při vyšších tlacích již tok na tlaku nemusí záviset. Použití vysokého tlaku jen zvětšuje tloušťku gelové vrstvy a dále ji komprimuje. Dalším negativním důsledkem vzniku gelové vrstvy je změna separačních vlastností, kdy membrána může zadržovat i molekuly s výrazně menší molekulovou hmotností, než by odpovídalo MWCO. Samotná koncentrační polarizace může naopak vést k menší retenci, zejména menších molekul, kvůli koncentračnímu gradientu

Pokud dochází k foulingu membrány, obnovení permeability lze dosáhnout periodickým čištěním, to je ovšem za cenu zvýšených nákladů na čisticí prostředky, vodu, obnovu membrán a zkrácení doby, kdy lze zařízení využít. Vyčištění může být problematické, pokud dochází k vnitřnímu foulingu. V tom případě stabilnější permeabilitu může mít membrána s nižším MWCO a s menšími póry, do kterých separované molekuly neprojdou.

Fouling můžeme omezit některým z následujících opatření, případně jejich kombinací:

- cross flow filtrace (CCF) – rychlost proudění, smyková rychlost pro materiál s vysokou tendencí k foulingu alespoň $8\,000\text{ s}^{-1}$, s nízkou stačí $4\,000\text{ s}^{-1}$, pro citlivé materiály $2\,000\text{ s}^{-1}$ (Scott, 1998). V současné době je v některých zařízeních dosahováno smykové rychlosti $3\cdot 10^4\text{ s}^{-1}$
- materiál membrány – hydrofobní a elektrostatické interakce bílkovin s membránou
- vibrace
- pulzování toku
- zpětný proplach
- ultrazvuk
- použití konstantního transmembránového tlaku (užívá se zejména při mikrofiltraci)

Významným faktorem v omezení foulingu je konstrukce modulu, k těm základním patří:

- rám-deska
- tubulární
- spirálně vinutý
- dutá vlákna

Relativně novým přístupem je využití dynamické cross-flow filtrace (DCF). Začátky jejího využívání spadají do 90. let, k většímu rozvoji dochází po r. 2000, zejména v Německu. Princip dynamické filtrace spočívá v zajištění vysoké smykové rychlosti díky mechanickému pohybu (rotaci, vibraci nebo oscilaci) anebo vnějším mechanickým silám v blízkosti membrán (Ding a kol., 2015). Při DCF dosahuje smyková rychlost vyšších hodnot $1 - 3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ (Ding a kol., 2015), zatímco při klasické CFF je o řád nižší ($1 - 3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$). To výrazně omezuje koncentrační polarizaci a fouling a umožňuje filtrovat i s vysoce viskózní materiály. Další výhodou je nižší spotřeba energie ve srovnání s CFF, kdy vysoký průtok filtrovaného materiálu zajišťuje výkonné čerpadlo, zatímco u DCF je rychlý pohyb na membránou dosahován rotací nebo vibrační membrány.

Moduly pro DCF mohou mít různou konstrukci, nejčastěji se jedná o rotující membránu, případně rotující disk nad membránou nebo o vibrační systémy.

Příklady aplikací DCF

Jednotka s rotující membránou

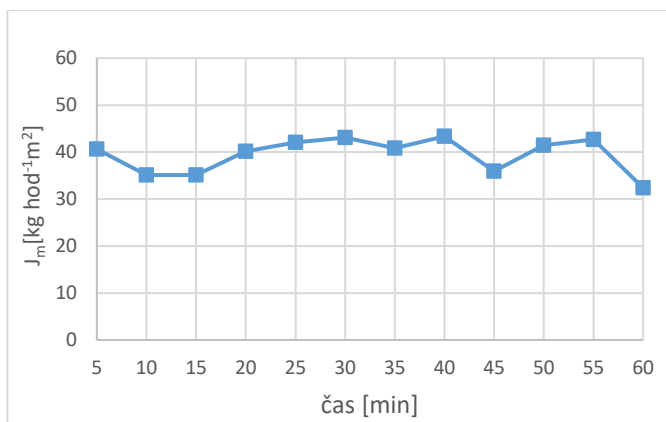
Pro experimenty byla použita jednotka CRD-01–152 (Novoflow GmbH, Německo, obr. 4.3). K filtraci byly použity keramické membránové disky (Kerafol GmbH, Německo) o průměru 152 mm. Plocha jedné membrány je 353 cm^2 , do jednotky lze instalovat až 3 disky. Výhodou jednotky je možnost zpětného proplachu membrány, to je vidět i na pomalém poklesu toku při ultrafiltraci. Nevýhodou je velký mrtvý objem jednotky (cca 4 L), pro vyšší koncentrační faktory je nutný velký objem suroviny. Příklad separace syrovátky je na obr. 4.4.

Jednotka s vibrační membránou

Nově byla pořízena jednotka VibroLab 3500 (SANI Membranes, Dánsko, obr. 4.5). Plocha polymerní membrány je $0,35 \text{ m}^2$. Mrtvý objem jednotky je 600 mL, výhodou je i nízký příkon pro vibraci 40 W i peristaltického čerpadla (50 W). Příklad separace roztoku mléčných bílkovin je na obr. 4.6.



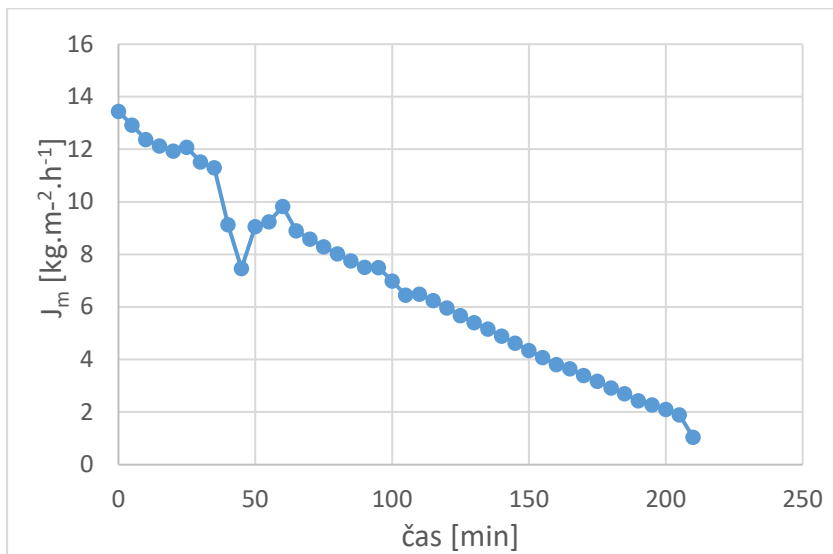
Obr. 4.3 - Membránová jednotka Novoflow CRD-01–152 a váhy se sběrem dat pro měření množství permeátu.



Obr. 4.4 - Hmotnostní tok permeátu při ultrafiltraci surovátky na jednotce Novoflow, membrána 7 nm, transmémbránový tlak 0,2 MPa, Zpětný proplach každé 3 min po dobu 3 s, teplota 16 °C, koncentrační faktor 2,42.



Obr. 4.5 - Filtrační jednotka SANI Membranes VibroLab 3500 s peristaltickou pumpou.



Obr. 4.6 - Hmotnostní tok permeátu při ultrafiltraci 1% roztoku mléčných bílkovin na jednotce VibroLab 3500, membrána PES 30 kDa, tlak 0,1 MPa, cirkulace retentátu 1 L.min⁻¹, teplota 7,5 °C, koncentrační faktor 9,9.

Závěr

Jednotky DCF lze použít pro koncentraci syrovátkových a mléčných bílkovin do vysokého koncentračního stupně díky tomu, že vibrační systém i jednotky s rotujícími membránami výrazně snižují zanášení membrán. Výhodou je nízká spotřeba energie, nevýhodou zejména u jednotek s rotujícími membránami je omezená velikost plochy membrán i poměrně velký mrtvý objem. S ohledem na omezenou velikost plochy membrán lze DCF s výhodou využít jako navazující stupeň po předchozí klasické CCF.

Literatura

1. Baker R.: Membrane Technology and Applications. J. Wiley, Chichester 2004.
2. Ding L., Jaffrin M. Z., Luo J.: Dynamic Filtration with Rotating Disks, and Rotating or Vibrating Membranes. in Tarleton S. (ed.) Progress in Filtration and Separation. Elsevier, London 2015.
3. Jaffrin M. Y.: Dynamic filtration with rotating disks, and rotating and vibrating membranes. Current Opinion in Chemical Engineering, 1:171–177 (2012).
4. Scott K.: Handbook of Industrial Membranes. Elsevier, Kidlington 1998.

5 RECYKLACE A ÚPRAVA VOD S VYUŽITÍM MEMBRÁNOVÝCH PROCESŮ

Peter Putz, Jaroslav Lev

ASIO TECH, spol. s r.o., Kšírova 552/45, 619 00 Brno (asio@asio.cz)

Klíčová slova

ultrafiltrace (UF), reverzní osmóza (RO), koagulace, sedimentace

Abstrakt

Nástupem membránových technologií dostávají úvahy o možné recyklaci vod v průmyslu reálné kontury a posouvají možnosti recyklací do dříve těžce představitelných poloh. Tyto kontury jsou do veliké míry podmíněny technologickým povědomím řešitelů v oboru úpravy vod a membránových technologií a zejména odvahou jít naproti výzvám a naproti technologickým mantinelům. Kombinací „klasických“ metod a inovativních membránových technologií se otevírají možnosti řešit problém dříve neřešitelné a navrhovat technologie funkční, uživatelsky přívětivé s vysokou přidanou hodnotou a zejména technologie s rychlou ekonomickou návratností.

Aplikace membránových technologií představovaná v tomto příspěvku řeší recyklaci specifických fluxových odpadních vod z automobilového průmyslu. V našem případě se jedná o odpadní vodu tvořenou roztokem NOCOLOK® PRECOATING (Binder), NOCOLOK® FLUX (práškové abrazivum) s vodou a dalšími blíže nespecifikovanými RL a NL z výroby.

Cílem realizace technologie byla redukce množství odpadních vod, které byli dříve akumulovány v jímce a denně vyvážené na zpracování externím subjektem v množství cca 16 m³/den což bylo finančně nákladné. Samotná realizace byla z provozních důvodů rozdělena na 2 etapy, přičemž první etapa (recyklační technologie) byla realizována koncem roku 2021 a druhá etapa (kalová koncovka) bude realizována v roce 2023.

Vstupní parametry a požadavky

Rozsah základních parametrů odpadní vody			
pH	vodivost	CHSK _{Cr}	NL ₁₀₅
	μS/cm	mg/l	mg/l
6,4 - 7,2	1 200–1 800	2 900–4 800	1 600–15 000

Pro první etapu:

- Technologie musí být umístěná ve dvou 20' kontejnerech
- Množství recyklované vody vrácené do výroby na úrovni 50%
- Řídicí systém Allen-Bradley s možností rozšíření pro druhou etapu
- Připojovací body a kompatibilita s druhou etapou

Pro druhou etapu:

- Využití produktu (prášek po kalolisu ze sedimentace) zpět do výroby
- Celkové recovery systému 70 %

Vzhledem k specifickému charakteru odpadních vod a ověření základních návrhových předpokladů technologie byl projekt v roce 2020 poloprovozně pilotován.

Závěry pilotáže – vstupní informace pro realizaci

Výstupní voda z technologie UF splňuje parametry pro vypouštění do kanalizace, pouze parametr RAS je mírně nadlimitní, ale na odtoku z areálu lze předpokládat splnění limitu. Pro recyklaci vody z UF zpět do výroby je omezen vyšší obsah chloridů, který může zvyšovat korozi výrobků. Pokud bude zahrnuta technologie RO (reverzní osmóza), lze využít vodu pro zpětné využití ve výrobě.

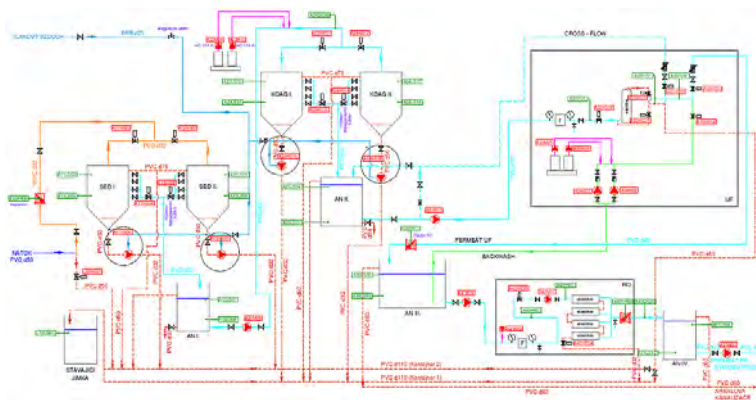


Obr. 5.1 - Pohled na poloprovozní jednotku

Odvodnění kalů kalolisem činilo 80 % sušiny. Pokud se uvažuje o recyklaci prášku, je třeba dbát na čistotu technologie, aby prášek nebyl kontaminován jinými nečistotami (z jímky, potrubí, koagulantu apod.) Pro recyklaci prášku se doporučuje použít demineralizovanou vodu ve výrobě a pro recyklaci zahrnout technologii RO po UF. V případě, že je prášek likvidován jako odpad, náklady na vývoz pevného odpadu vs. odstranění „tekutého odpadu“ po sedimentaci je třeba zvážit i možnost recyklace prášku od dodavatele (použít odvodněný kal jako vstup do technologie výroby). Během pilotáže došlo k řadě provozních problémů v důsledku usazování prášku ve skladovacích nádržích. Tento fakt se očekával a pilotáž to jenom potvrdila. Při realizaci se doporučuje vybavit všechny nádrže odkalovacím prostorem s automatickým odkalováním vzduchomembránovým čerpadlem. Pro větší stabilitu a bezpečnost provozu technologie by měly být voleny větší objemy nádrží (prodloužené sedimentační doby). Při pilotáži byly objemy nádrží nedostatečné, což způsobilo nízkou produkci produktu a problematickou technologickou návaznost. Při realizaci zvážit i možnost periodického proplachování potrubí, aby se zabránilo usazování prášku v potrubí.

Realizace – základní blokové členění technologie recyklace

- Sedimentace
- Koagulace
- Ultrafiltrace
- Reverzní osmóza



Obr. 5.2 - Technologické schéma recyklace

Popis technologie recyklace

Odpadní voda z výrobního procesu přechází přes průtokoměr na sekci prosté sedimentaci. Nátok odpadní vody není kontinuální, ale vykazuje značnou nerovnoměrnost v průběhu dne od 0 l/s po 4 l/s. Sedimentace je řešena použitím dvou válcových nádrží s kuželovým dnem, které pracují ve střídavém režimu, přičemž jedna nádrž je ve svém pracovním cyklu (plnění, sedimentace, odtah odsazené vody, odtah sedimentu) a druhá nádrž čeká. Nátoky na jednotlivé nádrže jsou v plné automatice a řídí se algoritmem. Použity jsou ventily s elektropohony. Sediment je odtahován vzduchomembránovým čerpadlem do stávající odpadní jímky, s tím že v druhé etapě bude sediment čerpán do kalojemu a z něho na kalolis, přičemž kalová voda bude směřována na začátek procesu.

Odsedimentovaná voda je gravitačně vypouštěná do akumulární nádrže a z ní je čerpána horizontálním čerpadlem na sekci koagulace. Do potrubí je dávkován roztok NaOH a koagulantu. Dávka koagulantu a roztoku NaOH kontrolována a řízena pH sondou. Sekce koagulace je řešena podobně jako sedimentace ve dvou střídajících se reaktorech s obdobným algoritmem jako při sedimentaci. Kal z koagulace je veden do stávající jímky.

Odsazená voda po koagulaci je čerpána na ultrafiltrační jednotku horizontálním čerpadlem. Ultrafiltrační jednotka pracuje v režimu crossflow. Pro danou aplikaci byla navržena a realizována ultrafiltrační jednotka s membránovým modulem dizzer® XL 1.5 MB 40. Základní spuštění je dle výšky hladiny odsazené vody po koagulaci v akumulární nádrži. Ultrafiltrační jednotka je z hlediska algoritmů řešena v standardních krocích:

Forward Flush, filtrace, backwash / top, bottom /, kyselý a zásaditý CEB. Dílčí nastavení časů jednotlivých kroků proběhlo při zpuštění technologie do provozu a v termínu náběhu docházelo k optimalizaci.

Z provozních zkušeností je důležité upozornit na důsledné užívání kroku forward flush. Flux u filtrace je provozován spíše konzervativně kolem hodnot 40 l/mh. Backwash 250 l/mh.

Velikost dutiny membránového vlákna průměru 1,5 mm byla volena z důvodu provozování systému v režimu crossflow a také z důvodu větší flexibility při předpokládaných servisních zákrocích.

Permeát z ultrafiltrace je veden do akumulární nádrže, která zároveň plní funkci zásobní nádrže pro backwash. Dle nastavení odběru vody na reverzní osmózu je možnost provozovat řízení také přepad z nádrže do kanalizace. Takle možnost při splnění všech kanalizačních limitů výrazně zefektivňuje celý systém a nezatěžuje stávající akumulární odpadovou jímku. Voda z akumulární nádrže ultrafiltrátu je pak čerpána na jednotku reverzní osmózy. Podávací čerpadlo na reverzní osmózu je blokováno proti chodu na sucho od minimální hladiny v akumulární nádrži a zároveň od maximální hladiny v akumulární nádrži permeátu RO. Souběžně se zapnutím čerpadla se spouští dávkovací čerpadlo antisalantu a otevírá se vstupní ventil na RO. Zároveň se otevírá ventil proplachu reverzní osmózy. Proplach reverzní osmózy je řízen časově a představuje jeden z klíčových prvků udržitelnosti stabilního výkonu RO.

Z reverzní osmózy permeát natéká přes průtokoměr do akumulární nádrže, která je vybavena plováky. Minimální hladina blokuje vodárnu vůči chodu na sucho. Přepad je řešen do kanalizace. Uspořádání membrán v jednotce reverzní osmózy a její celková koncepce je řešena pro recovery 90 % i s kalkulovaným rizikem potřeby CIP membrán nebo jejich výměny.

Pro stabilitu systému je bezpodmínečně potřebné dávkování antiscalantu. Pro předkládaný systém je použit VITEC 3000. Dávku antiscalantu je pro daný typ vod vhodné doladit experimentálně sledováním změn tlaků a průtoků permeátu/koncentrátu a výpočtovou dávkou upravit dle experimentu.



Obr. 5.3 - Pohled na sestavu kontejnerů



Obr. 5.4 - Pohled na ultrafiltrační jednotku



Obr. 5.5 - Pohled na jednotku reverzní osmózy, sedimentační reaktor a vzduchomembránové kalová čerpadla

Výsledky a závěry

Výsledky realizace potvrdili správnost technického řešení a v zásadě potvrdili prakticky jedinou možnost recyklace obdobného typu vod membránovými technologiemi (jejich kombinací). Ultrafiltrace se osvědčila jako optimální metoda předúpravy vod před reverzní osmózou a dle požadovaných parametrů produktu může být v některých případech využita jako poslední technologický uzel. Pro optimální návrh technologie a zejména její ekonomické návratnosti je potřeba již v kalkulaci uvažovat s potřebou provádění CIP RO membrán v častějších intervalech, což ale z hlediska provozních úspor je náklad minoritní.

Tab. 1 - Tabulka průměrných hodnot sledovaných parametrů

	vodivost	pH	CHSK	NL	NH ₄	Cl ⁻	F	Al
	μS/cm	-	mg/l	mg/l		mg/l	mg/l	mg/l
nátok	1 650	7,22	3 210	9800	11,3	200	330	400
sedimentace	1 670	7,24	658	1100	8,8	204	335	358
koagulace	1 980	6,98	202	98	8,4	286	310	439
Permeát UF	1 460	7,01	117	0–2	9,7	248	305	182
Permeát RO	Do 100	6,18	26	0–2	0-2	4	26	2

Nátok odpadní vody cca 15 m³/den.

Celkové recovery systému 60 %.

Denně systém recyklace šetří 9 m³ vody což při ceně za vývoz a likvidaci vody z odpadní jímky 1500 Kč/m³ činí 13 500 Kč/den.

Další zlepšení návratnosti ceny technologie je možné očekávat po realizaci druhé etapy – instalace kalové koncovky – kaloisu s vizí opětovného využití prášku ve výrobě.

Literatura

1. Interní materiály ASIO TECH, spol. s r.o.
2. Process and Design Guidelines INGE
3. Zpráva z pilotáže recyklace a čištění fluxových vod
4. Toray RO Handling Manual 06-G-MB1-220401
5. CSM technical manual reverse osmosis membrane
6. Hubner Pavel, 2010 Úprava vody v energetice
7. Mikulášek Petr, 2013 Tlakové membránové procesy

6 CESTOVNÍ MAPA MEMBRÁNOVÝCH TECHNOLOGIÍ PRO ŘEŠENÍ PROBLÉMŮ V ČESKÉM VODNÍM HOSPODÁŘSTVÍ

Jakub Peter^{1,2}

¹ÚMCH, AV, ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6

²Česká membránová platforma, z.s., Mánesova 1580, 470 01 Česká Lípa
(peter@imc.cas.cz)

Úvod

České vodní hospodářství se v současné době potýká s řadou problémů. Jedním z nejzásadnějších problémů je vliv globálního oteplování a změn klimatu na vydatnost a kvalitu vodních zdrojů. S dlouhodobým deficitem srážek a s tím souvisejícím nedostatkem kapacit podzemních vod je třeba hledat nové cesty, jak nedostatek kvalitní vody vyřešit. Ukazuje se, že membránové technologie mohou přinést zásadní posun v této oblasti. Proto v rámci projektu MEM4LIFE, který řeší Česká membránová platforma z.s., vznikl nový dokument – cestovní mapa membránových technologií pro vodní hospodářství, který nastiňuje možná řešení.

V této prezentaci zazní, co je technologické plánování, jaké má výhody, k čemu je užitečné a také jak tento proces probíhá. V druhé části bude prezentovány nejdůležitější výstupy ze vzniklé cestovní mapy.

Strategické technologické plánování

Technologické plánování je důležité z mnoha důvodů. Společnosti či celá průmyslová odvětví globálně čelí mnoha konkurenčním problémům. Technologické plánování může těmto společnostem pomoci se zorientovat a vyrovnat s čím dál tím více konkurenčním prostředím [1]. I když technologické plánování využívají některé společnosti a průmyslová odvětví, důraz byl vždy kladen na technologickou mapu jako na produkt, nikoliv na proces. Tato práce se zaměřuje na formalizaci procesu tak, aby mohl být šířeji a snadněji aplikován.

Hlavní výhoda technologického plánování je to, že poskytuje informace:

- (a) pro snadnější rozhodování do kterých technologií investovat
- (b) určení kritických technologií a technologických mezer
- (c) identifikaci způsobů, jak využít investice do výzkumu a vývoje.

Může také sloužit jako marketingový nástroj. Technologické plánování je kriticky důležité, když rozhodnutí o investicích do technologií není přímočaré. K tomu dochází, když není jasné, kterou alternativu sledovat, jak rychle je danou technologií zavést, nebo je-li potřeba koordinovat vývoj více technologií.

Porozumění cestovním mapám

Cestovní mapa je strategický plán, který popisuje kroky, které musí organizace podniknout, aby dosáhla stanovených výsledků a cílů. Jasně nastiňuje vazby mezi úkoly a prioritami činnosti v blízkém, střednědobém a dlouhodobém horizontu. Účinný plán zahrnuje také metriky a milníky, které umožní pravidelné sledování pokroku směrem ke konečným cílům plánu.

Strategické technologické plánování – Roadmapping je živý proces

Plánování je vyvíjející se proces vytváření a provádění plánu a jeho sledování a aktualizace podle potřeby. Tento proces je často stejně důležitý jako výsledný dokument, protože zapojuje a sjednocuje různé zúčastněné strany do společné spolupráce, které se dosud nesetkaly. Tím, že přiměje zainteresované strany ke spolupráci směrem ke společným cílům a výsledkům, může proces budovat vztahy, které mají významný a trvalý účinek ještě dlouho po zveřejnění plánu.

Účinný postup plánování maximalizuje zapojení účastníků do vytváření plánu, a tím vytváří konsenzus a zvyšuje pravděpodobnost, že zúčastnění budou realizovat priority plánu. Plán se také vyvíjí v tom smyslu, že proces nekončí zveřejněním dokumentu. Plán se spíše vyvíjí podle dosaženého progresu, mění se vnější faktory a získává se více informací. Četnost aktualizace plánu závisí z velké části na uvažovaném časovém rámci. Plány na vnitrostátní úrovni se obvykle pravidelně aktualizují (např. každé dva až pět let). Plány pro jednotlivé technologie jsou někdy aktualizovány častěji, aby odrážely pokrok, změny dostupných zdrojů nebo úvahy o plánování. Více informací o aktualizaci plánu je uvedeno později v tomto dokumentu.

Typické cílové skupiny

Cílové skupiny cestovních map se liší v závislosti na typu vyvíjeného dokumentu. U vnitrostátních plánů pro energetické technologie mohou cílové skupiny zahrnovat: rozhodujících osob vnitrostátní vlády na ministerstvech energetiky, životního prostředí, přírodních zdrojů a infrastruktury; určitý typ technologie, například pokročilý solární fotovoltaický (fotovoltaický) článek nebo vysoce palivově účinné osobní vozidlo. Mezi zapojené osoby obvykle patří techničtí odborníci, odborníci na politiku a univerzitní výzkumní pracovníci, kteří se sejdou, aby nastínili výkonnostní cíle, cesty, priority a časové rámce pro výzkum, vývoj a zavádění technologie.

1.1. Klíčové prvky úspěšné cestovní mapy



Obr. 6.1 - Logické uspořádání cestovní mapy

Úspěšný plán obsahuje jasné vyjádření požadovaného výsledku, po němž následuje konkrétní cesta k jeho dosažení. Tato cesta by měla zahrnovat tyto součásti:

Cíle: Jasný a stručný soubor cílů, které, pokud budou dosaženy, povedou k požadovanému výsledku; nejkonkrétnější vodítko poskytují kvantifikované cíle (např. zvýšení energetické účinnosti komerčních budov o 25% během 10 let).

Milníky: Prozatímní výkonnostní cíle pro dosažení cílů, vázané na konkrétní data (např. zvýšení energetické účinnosti komerčních budov o 2% ročně během příštích pěti let bez zpomalení hospodářského růstu).

Mezery a překážky: Seznam možných mezer ve znalostech, technologická omezení, tržní strukturální překážky, regulační omezení, přijetí ze strany veřejnosti nebo jiné překážky bránící dosažení cílů a milníků.

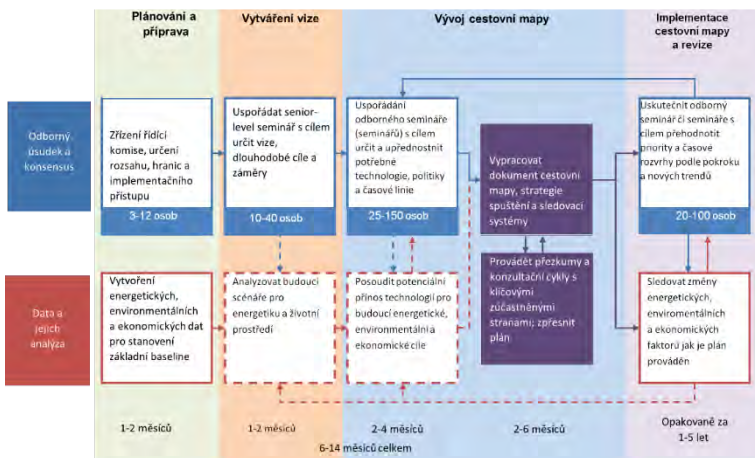
Akční body: Akce, které lze podniknout k překonání jakýchkoli mezer nebo překážek, které stojí v cestě dosažení cílů; typické akce zahrnují rozvoj a zavádění technologií, rozvoj předpisů a norem, formulování politik, vytváření finančních mechanismů a zapojení veřejnosti.

Priority a harmonogramy: Seznam nejdůležitějších opatření, která je třeba přijmout k dosažení cílů a časových rámců, s přihlédnutím k vzájemnému propojení těchto opatření a rolí a vztahů zúčastněných stran.

Pokud je úspěšný plán správně navržen, měl by umožňovat propojení jakéhokoli projektu nebo činnosti prostřednictvím této logické struktury, aby bylo možné pochopit, jak projekt nebo činnost nakonec přispívá k dosažení cílů plánu.

Rozvojový proces tvorby cestovních map

Proces vývoje zajišťuje, aby plán vymezil vzájemné cíle a určil konkrétní a dosažitelná opatření k uskutečnění společné vize. Vývoj plánu trvá v průměru šest až 14 měsíců. Tento proces zahrnuje dva typy aktivit (odborný úsudek a konsensus a data a jejich analýza) a čtyři fáze (plánování a příprava, vize, rozvoj plánu a provádění a revize plánu). Po dokončení plánu realizace a aktualizace zajistí úplnou realizaci vize a cílů.



Obr.6.2 - Osnova procesu vytváření cestovní mapy

Stav vodního hospodářství v ČR

Voda je přírodní složka prostředí, je nutná k zdravému vývoji celé biosféry, nelze jí vlastnit, ani nelze kohokoliv vyloučit z jejího užívání. Voda plní mnoho významných funkcí, jako je biologická (bez ní by nebyl život na Zemi), zdravotní (hygiena, potraviny, léčivé prameny), hospodářská (zemědělství, průmysl, služby, chov ryb a vodní drůbeže), energetická (vodní elektrárny, chladicí věže), transportní (vodní plavba), rekreační (odpočinek, vodní sporty), kulturně-estetická (tvorba krajiny, architektura) a také politicko-strategická (vodní toky neznaří hranice, přístup ke zdrojům vody a jejich přeshraniční využívání). V posledních několika letech se stále dostává do popředí otázka odpovědného hospodaření s vodou a s vodními zdroji. Již delší dobu upozorňují vědci a odborníci na zhoršující se klimatické podmínky, které se projevují zejména zvýšením průměrné teploty vzduchu.

Klasifikace vod

V odborné literatuře zabývající se vodohospodářstvím, zemědělstvím, potravinářstvím, průmyslovou výrobou se často setkáváme s určitou kategorizací vod, které nesou rozličné názvy. I v tomto dokumentu se některými typy vod setkáme, a proto přinášíme jejich přehled:

Černá voda – Je veškerá odpadní voda z domácnosti včetně vody z WC obsahující moč a výkaly.

Hnědá voda – Část černé odpadní vody, která obsahuje fekálie, ve kterých je zastoupen především uhlík, částečně dusík, fosfor a draslík, ale také větší množství vápníku, hořčíku a železa.

Žlutá voda – Část černé odpadní vody obsahující moč. Skládá se hlavně z močoviny, rozpuštěných solí a dalších organických látek. Obsahuje zejména dusík (N), fosfor (P), draslík (K) a další důležité prvky. Moč lze využívat jako hnojivo s podobným poměrem hlavních živin jako průmyslově vyráběné hnojivo NPK.

Šedá voda – Část černé odpadní vody pocházející z koupelen, praček a kuchyní. Nejvýznamnější znečištění šedých vod způsobují detergenty z pracích prášků, šamponů, mýdel, zubních past a podobně

Světle šedá voda – Odpadní voda z umyvadel, sprch, van a praček. Je vhodná pro recyklaci.

Tmavě šedá voda – Odpadní voda z kuchyňských dřezů a myček nádobí. Není vhodná pro recyklaci.

Bílá voda – Vzniká z šedé vody po přečištění. Za tímto účelem se používá několikastupňová filtrace a biologické aerobní procesy k odbourávání nečistot. Bílá voda je využitelná pro provozní účely v domácnosti (mytí podlah, automobilů, splachování záchodů). Bílou vodu lze využít i na zalévání zahrad, to však podléhá povolení vodoprávním úřadem, protože voda musí splňovat přísná kritéria pro vypouštění odpadních vod do podzemních vod.

Dešťová voda – Je voda sesbíraná z odvodňovaných střešních ploch. Jedná se o měkkou vodu, která neobsahuje soli vápníku a hořčíku, které způsobují přechodnou nebo trvalou tvrdost vody. Lze ji používat jako provozní vodu v domácnosti na splachování záchodů a na zalévání zahrad.

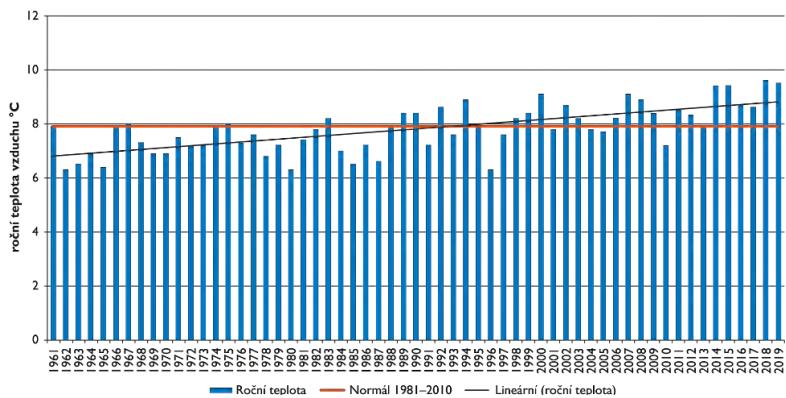
Zelená voda – Je srážková voda, která se dostává zpět do atmosféry evaporací z půdní vláhy, která se vypaří z půdy neporostlé vegetací nebo transpirací, což je voda odpařená a vydýchaná listy rostlin.

Modrá voda – Jedná se o povrchovou a podzemní vodu, která se spotřebuje v průběhu výrobního cyklu produktu nebo služby. V případě rostlinné produkce je to tedy voda použitá na zavlažování ze zavlažovacích kanálů, nádrží, rybníků nebo podzemních zásobníků.

Virtuální voda – Je objem vody potřebný k produkci výrobku nebo služby – jedná se o veškerou vodu použitou v různých fázích výrobního cyklu. Většina z celkového objemu použité vody není v samotném výrobku obsažena, naopak skutečný obsah vody ve výrobku je většinou v porovnání s virtuální vodou zcela zanedbatelný.

Voda a klimatické změny

V České republice se zvláště v posledních několika dekádách vyskytují téměř každoročně vlny veder, které mají delší dobu trvání a zároveň je během nich dosahována stále vyšší hodnota maximální teploty. S tím souvisí zvýšený odpar vody do ovzduší. I když množství spadlých srážek na našem území je hodnoceno v ročním souhrnu jako normální, klimatické změny výrazně ovlivňují charakter a srážkové úhrny na lokální i celorepublikové úrovni. Jsou to často se opakující sucha, vichřice, přívalové deště či povodně. Musíme si uvědomit, že Česká republika se geologicky nachází na evropském rozvodí a voda je z našeho území odváděna přes povodí Labe do Severního moře, přes povodí Dunaje do Černého moře a přes povodí Odry do Baltského moře. Naše republika je závislá pouze na vodě, která spadne na naše území ve formě srážek. Proto je snahou veškeré přirozené srážky (dešťové či sněhové), které zde spadnou, co nejvíce a nejdéle zadržet v krajině.



Pramen: ČHMÚ

Obr.6.3 - Roční průměrné teploty v České republice v letech 1961-2019



Pramen: ČHMÚ

Obr.6.4 - Vývoj srážkového deficitu na území České republiky v letech 2011-2020

Naše vize budoucnosti

Udržitelnost je klíčová

Regionální vodohospodáři, města a obce jsou hlavními aktéry a partnery při přeměně české společnosti k vyšší udržitelnosti. V roce 2030 se bude valná část odpadů přeměňovat na čisté suroviny, energii a čistou vodu. Klíčovou součástí tohoto procesu bude zpětné získávání odpadů. Regionální vodohospodářské společnosti a obce budou vykonávat aktivity, které umožní nahrazení fosilních paliv a různě zpracovanou biomasou pro chemickou výrobu, dopravu, vytápění a výrobu elektřiny. Vodohospodáři s městy a obcemi budou v tomto úsilí vysoce postavenými hráči, neboť budou zřizovat společná zařízení pro biomasu, místní jednotky na úpravu a čištění odpadů (často na bázi membránových technologií) s velkým důrazem na udržitelnost.

Účinné čištění odpadních vod a ochrana veřejného zdraví a kvality vody

Naši vládní činitelé se zavázali k účinnému čištění odpadních vod, aby se podpořilo veřejné zdraví a kvalita vody. Naše zákonné úkoly se obsahově nezměnily, ale výrazně se změnil způsob, jakým tyto úkoly plníme.

Celková řešení

Partneři v oblasti nakládání s odpadními vodami (odvádění a čištění) mají společný názor a volí integrovaný přístup. Volíme taková prostorová řešení, která jsou v souladu s přírodním systémem a městským prostředím. Plány na inovaci a rozšíření koordinujeme s projekty nové výstavby a rekonstrukce. Chceme pomáhat uzavírat cykly v rámci recyklace odpadů pro podniky a průmyslové parky.

Mnoho způsobů, jak shromažďovat a oddělovat vodu

Třídění odpadu obvykle začíná v městském a průmyslovém prostředí. Existuje mnoho různých koncepcí a používaných technologií. Výběr koncepce a technologie pro konkrétní situaci závisí na: Povaze a objemu odpadních toků; Místních charakteristikách (aspekty jako krajina, územní plánování a ekologické problémy).

Strategická partnerství

Na strategickém poli úzce spolupracujeme s řadou pečlivě vybraných subjektů, v některých případech na dočasně bázi, v jiných na bázi trvalejšího partnerství. To nám umožňuje využívat specializované odborné znalosti vodohospodářských firem, energetických společností, bytových družstev a zpracovatelů odpadů. Ve spolupráci se zákazníky, průmyslovými partnery, výzkumnými institucemi a místními orgány pomáháme vyvíjet nové produkty, služby a technologie.

Vedoucí postavení v oblasti technologií

Z pohledu aplikací a aplikovaného výzkumu v oblasti membránových technologií je bohužel přechod k uživatelům a zpracovatelům tristní – nové technologie a procesy jsou zaváděny zdlouhavě a v některých případech je naráženo na neznalosti a limity membránových technologií kdy jsou ze strany budoucích uživatelů očekávány nerealistické nároky jak z pohledu procesu, tak provozní náročnosti. Naší vizí je neustále informovat odbornou veřejnost o nových trendech a o využití membránových technologií pro zpracování a recyklaci odpadních vod, získávání energie a surovin.

Vize 2030: Suroviny

Vize

- Uvažování v cyklech surovin
- Propojování s ostatními odvětvími
- Více způsobů zpracování surovin
- Neustálé hledání nových příležitostí
- Otevřené inovační prostředí
- „Green image“ pro výrobky z odpadu
- Flexibilní výroba
- Kombinace kroků v rafinérském průmyslu
- Diseminace poznatků prostřednictvím inovačních platform
- ČOV jako továrna na suroviny

Příležitosti

- Fosfáty pro výrobu hnojiv
- Znovuvyužití toaletního papíru
- Kultivace řas jako potravina, krmivo pro zvířata, chemii
- Alginát pro stabilizaci kapalin
- Dusík pro sloučeniny amoniaku
- CO₂ jako chladivo
- Syngas pro syntézu chemikálií
- Síra pro sulfátové a různé aplikace

Vize 2030: Voda

Vize

- Sběr různých druhů (odpadních) vod, převážně odděleně
- Rozšíření kvalitativních norem
- Obecná řešení na míru
- Voda vysoké a nízké kvality pro průmysl
- Vysoce kvalitní voda pro skleníky
- Vodní soběstačnost měst
- Méně aktivních zařízení na zpracování kalů
- Rozšíření technologií pro úpravu pitné vody a její recyklaci
- Online systémy pro měření a monitorování

Příležitosti

- Krajinářské úpravy a rekreační voda
- Procesní a chladicí voda
- Voda pro domácnosti
- Voda pro zemědělství a průmysl
- Odpadní vody pro vodní bilanci
- Boj proti městským tepelným ostrovům
- Skladování dešťové vody

Vize 2030: Energie

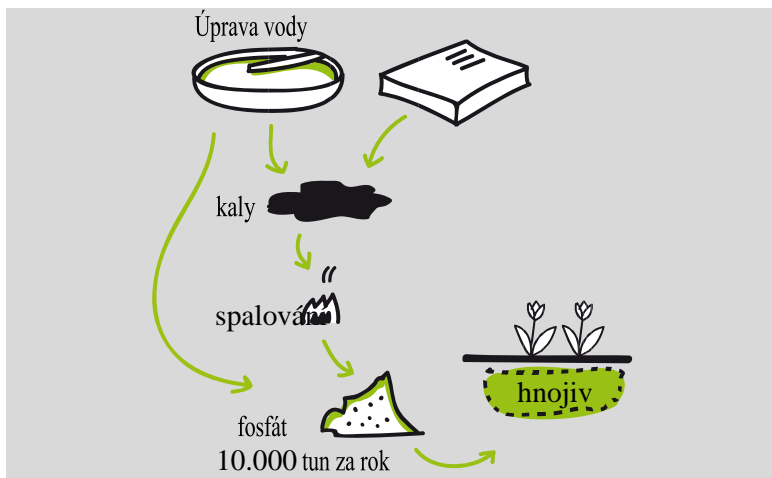
Vize

Celé spektrum udržitelných řešení
Dostatečné technické možnosti
Důležitá role pro business developery
Zapojení vládních orgánů
Inovativní stavitelství
Výroba energie a znovuvyužití nerostných surovin
ČOV jako lokální zdroj energie
Efektivní využití provozní energie
Snížení spotřeby vody při splachování toalet

Příležitosti

Rekuperace tepla v domech a budovách
Zpětné získávání tepla z odpadních vod
ČOV jako producent energie
Úspory energií pro čistírny odpadních vod
Větrné a solární elektrárny pro čistírny odpadních vod
Vodní energie z odpadních vod
Chlazení z hlubinných vodních zdrojů
Energie z černé a zelené vody

Příležitosti membránových technologií při získávání surovin z odpadních vod

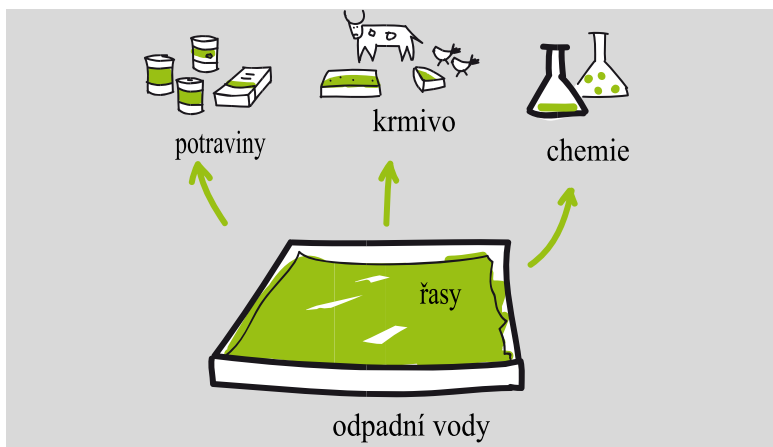


Obr. 6.5 - Získávání fosfátu na výrobu hnojiv

Fosfátová ruda je stále vzácnější a dražší komoditou. Při úpravě, resp. při konečném zpracování, získáme ročně přibližně 10 000 tun fosfátu. Fosfáty jsou důležitou surovinou pro výrobu hnojiv. Biofosfát z odpadních vod je vhodný pro použití v udržitelně vyráběných hnojivech.

Příležitost pro membránové technologie

Kombinace UF–MBR a ED–EDM umožňují účinnou výrobu hnojiv, např. struvit (magnesium ammonium fosfát), nebo získání fosforu v dalších formách.

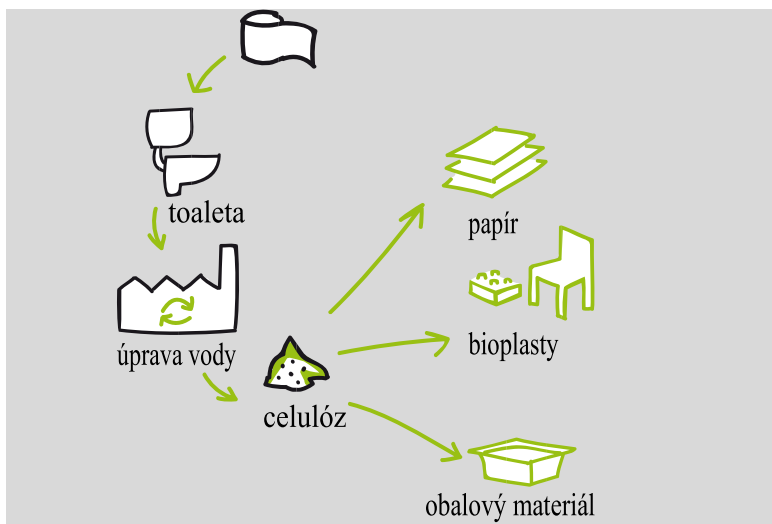


Obr. 6.6 - Získávání cenných výrobků z řas

Řasy rostou na zbytcích z odpadních vod a jsou surovinou pro krmiva zvířat a ryb. Některé řasy obsahují prekurzory pro výrobu bioplastů a pryskyřic. Určité řasy vylučují oleje používané ve farmaceutickém průmyslu. Výzkum a vývoj s řasami a dalšími vodními rostlinami má výrazně rostoucí tendenci.

Příležitost pro membránové technologie

Membránové technologie se mohou uplatnit významným způsobem jako součást kultivace řas (zajištění nezávadné vody a nutrient). Možné využitelné procesy: RO, UF, GS.



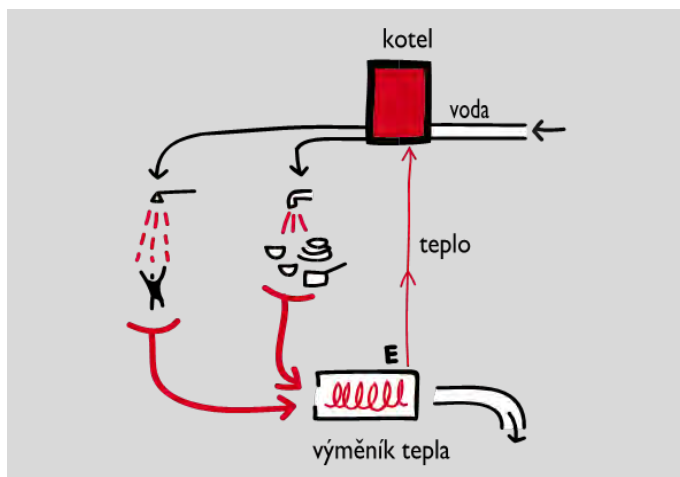
Obr. 6.7 - Recyklace toaletního papíru

Celulóza z toaletního papíru je surovinou pro výrobu ekologických izolací budov a při výstavbě silnic. Celulózu používáme také pro výrobu chemikálií, které se zpracovávají na bioplasty pro výrobu nábytku, plastových dílů aut a stavebnic (hraček). Odpadní vody mohou pokrýt 5 % poptávky po celulóze v naší zemi. Její kvalita a množství jsou navíc stálá.

Příležitost pro membránové technologie

V úpravě vody lze očekávat nasazení některých membránových technologií, jako jsou např. MBR, RO, UF.

1.2. Příklady příležitostí membránových technologií v energetice

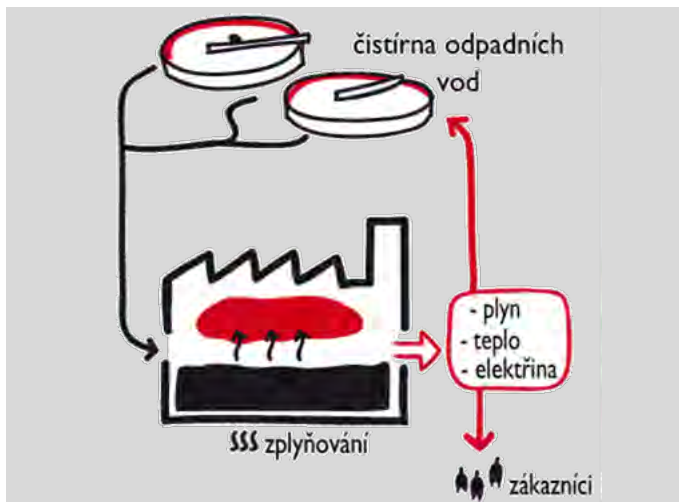


Obr. 6.8 - Zpětné získávání tepla v budovách

Výměníky tepla umožňují obyvatelům opětovné použití tepla z teplé vody z vodovodu v kuchyni a sprcha. Jsou dvě možnosti: předeřev vodovodní a sprchové vody, popř. pomocí tepelného čerpadla k výrobě tepla. Tyto výměníky tepla se snadno instalují do nových domů a budov. U větších budov je dobrým řešením výměník tepla umístěný přímo ve studni.

Příležitost pro membránové technologie

Membránové technologie budou spíše následovat po výměně tepla pro recyklaci vody, nebo pro získávání surovin z odpadních vod. V úpravně vody lze očekávat případné nasazení UF, NF, RO.

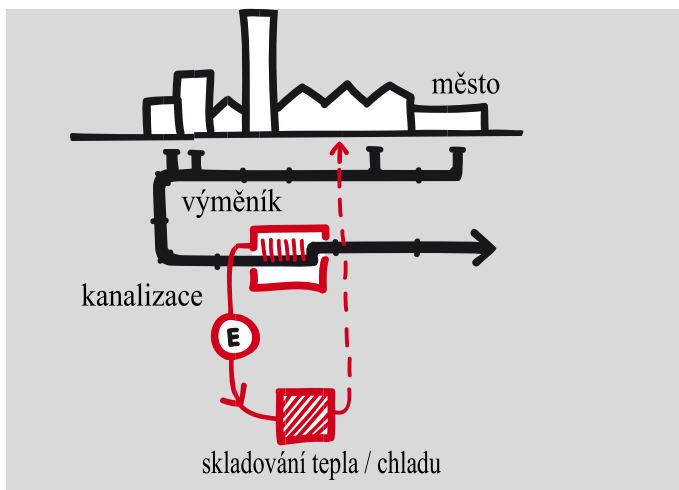


Obr. 6.9 - ČOV jako zdroj energie pro budovy

ČOV přeměňuje chemickou energii v odpadní vodě na elektřinu. ČOV vod využívá tuto elektřinu ke svému provozu a také dodává energii zákazníkům. Díky nadkritickému zplyňování již kaly nevyžadují žádné konvenční finální zpracování. Čistírny mohou také znovu využít teplo z jimi vypouštěných odpadních vod.

Příležitost pro membránové technologie

Membránové technologie se mohou uplatnit pro přípravu vody, která bude pohánět turbínu vyrábějící elektřinu a je tak součástí chladicího okruhu (RO, UF). GS se může uplatnit pro separaci cenných plynných složek během zplyňování kalů.



Obr. 6.10 - Zpětné získávání tepla z odpadních vod

V létě získává výměník tepla umístěný na kanalizaci teplo z odpadní vody. Toto teplo se ukládá do tepelného zásobníku. V zimě tepelné čerpadlo dodává z tohoto vysoce kvalitního zdroje teplo do městských budov. Teplo z odpadních vod také pomáhá předcházet tvorbě náledí na silnicích.

Příležitost pro membránové technologie

Membránové technologie (UF, NF, RO) mohou být použity pro předúpravu vody tepleného okruhu.

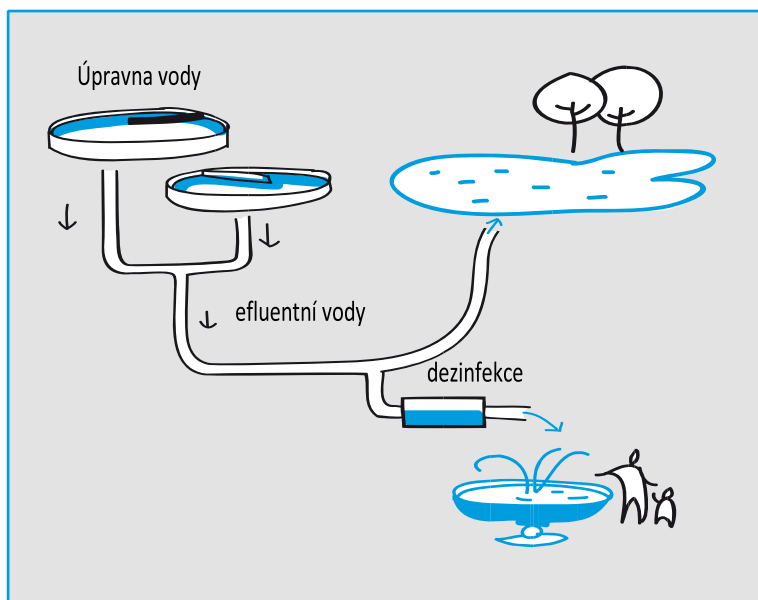
Příklady příležitostí membránových technologií při recyklaci odpadních vod

Voda pro využití v krajině či rekreaci

V naší zemi bude možné použít upravenou odpadní vodu pro potřeby měst, zavlažování parků a rekreačních ploch. Toto opatření eliminuje část zátěže kladené na podzemní vodní zdroje. To také znamená, že můžeme déle zavlažovat v obdobích sucha. V případě možnosti kontaktu lidí s odpadní vodou pro rekreační účely bude nutné vodu podrobit dezinfekčním procesům.

Příležitost pro membránové technologie

V úpravně vody lze očekávat nasazení některých membránových technologií, jako jsou např. tlakové procesy (MF, UF, NF a RO).



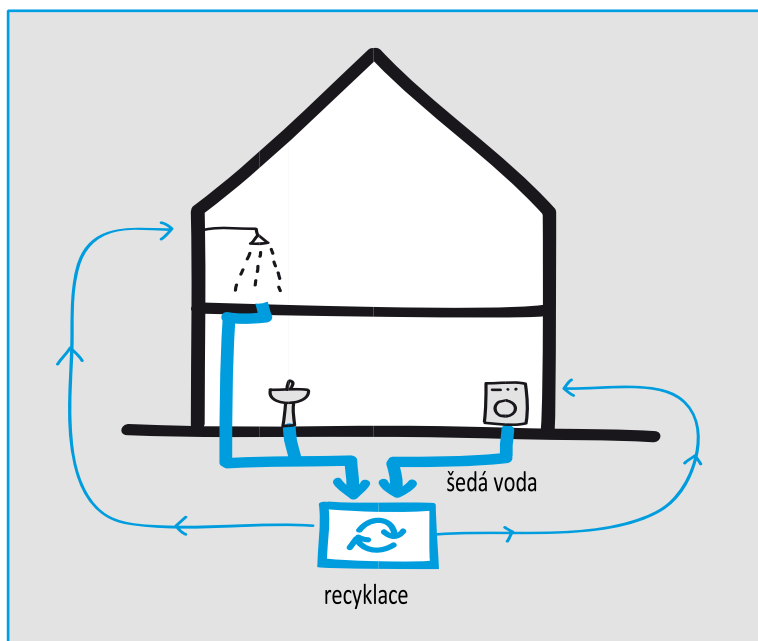
Obr. 6.11

Voda pro domácnosti

V roce 2030 bude opětovné využití vody mnohem důležitější než nyní. Jedním z mnoha příkladů je domácí využití šedé vody. Je to trend, který vychází z pochopení důležitosti udržitelnosti a soběstačnosti a z principu dělat lokálně cokoliv, co lokálně provést lze. To bude také pomáhat snižovat konzumaci pitné vody. Je však nutné zajistit hygienické požadavky pro tuto recyklovanou odtokovou vodu, což je opět příležitost pro membránové technologie.

Příležitost pro membránové technologie

Při úpravě odtokové vody lze předpokládat využití především tlakových membránových procesů (MF, UF, NF a RO), příp. GS.



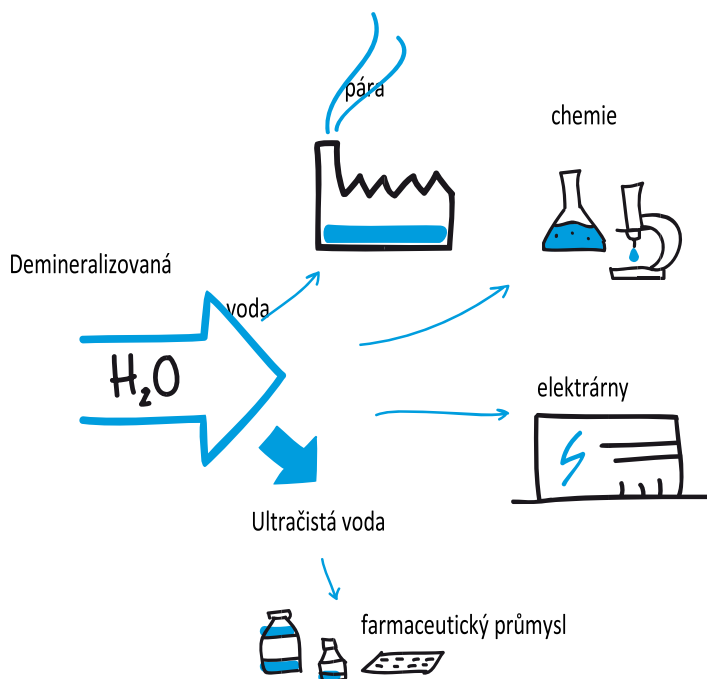
Obr. 6.12

Procesní nebo chladicí voda

Z odpadních vod vyrábíme odsolené vody s kvalitou demineralizované vody. Odsolenou vodu lze použít pro výrobu páry a procesy vyžadující vysoce kvalitní vodu. Tato úroveň kvality vody je žádaná mezi chemickými společnostmi, elektrárnami, výrobci "nové energie" a dalšími typy zařízení. Speciálním typem je ultračistá voda, kterou využívá farmaceutický a polovodičový průmysl.

Příležitost pro membránové technologie

Při úpravě vody lze očekávat nasazení některých membránových technologií, jako jsou např. tlakové procesy (UF a RO), resp. EDI.



Obr. 6.13

Závěr

Lze očekávat, že i v budoucnu se bude rozšiřovat využití membránových technologií. Jako příklad může sloužit koncepce opětovného využití odpadních a dešťových vod, která nabývá v poslední době většího významu. Nutností se tyto systémy stávají i v Evropě, kde prozatím takový tlak na znovuvyužití šedých a dešťových vod nebyl.

Hlavním důvodem pro recyklaci „šedých“ vod je především to, že jsou minimálně znečištěny a jejich úprava není příliš náročná; navíc lze s výhodou využít tepla, které je v nich obsaženo. Důvodem pro dělení vod v tomto případě je tedy hlavně oddělení šedé vody, na rozdíl od decentralizovaného čištění odpadních vod, kde se hlavně odděluje tzv. „žlutá voda“ za účelem snížení množství nutrientů na odtoku. V případě šedých vod a vyčištěných šedých vod (bílých vod) se často uvažuje o kombinaci se srážkovými vodami a minimalizuje se tak problém s nerovnoměrností srážek.

Membránové separace se stávají součástí technologických procesů pro výrobu nových produktů o vysoké čistotě, umožňují zvýšení výtěžnosti procesů, snížení energetické náročnosti výroby, omezení, či úplnou eliminaci dopadů výroby na životní prostředí. Z hlediska technologického dnes již byly vypracovány a ověřeny metodiky testování a návrhu jednotlivých procesů, zvládnuta předúprava nástřiku a čisticí postupy. Rychlejšímu rozvoji napomáhá také vývoj nových odolnějších materiálů membrán, často se speciální úpravou povrchu, což vede k omezení zanášení membrán, méně častému čištění i snížení cen některých membrán, které se používají pro nejrozšířenější aplikace.

Elektrochemické membránové technologie jsou v principu hybridní procesy složené z elektrochemické technologie a membránové technologie. Vývoj v obou těchto odvětvích by tedy měl bezpochyby podporovat pokrok elektromembránové technologie. V současnosti pokrok v tomto oboru těží z rychlého vývoje monopolárních tak bipolárních membrán, vliv tzv. "vodivých membrán" je stále významně posilován parametry jako jsou propustnost, selektivita a energetická účinnost. Některé překážky však stále existují, jednou z hlavních překážek v elektrochemické technologii založené na IEM je znečištění/zanášení membrán. Další vadou, která může omezit vývoj elektromembránového procesu, jsou boční = nežádoucí elektrochemické reakce

např. v podobě vývoje kyslíku, který může vytvářet bubliny, které se snadno zachytí v malých omezených průtokových kanálech elektromembránových modulů, čímž ovlivňují dlouhodobou propustnost a selektivitu iontovýměnných membrán. V neposlední řadě většina elektrochemických membránových technologií založených na iontovýměnných membránách stále stagnuje v laboratorních studiích a studie ve větších provozních měřítcích jsou naléhavě zapotřebí k podpoře praktických aplikací elektromembránových technologií.

Elektromembránové technologie přitahují stále větší pozornost po celém světě v oblasti čištění odpadních vod. Spojení elektrochemického procesu s membránovou technologií neumožňuje pouze vyšší odstranění nebo rozklad znečišťujících látek v odpadních vodách, ale také zajišťuje účinnější kontrolu nad zanášením membrán a vysoce selektivní separační proces. Nedávný vývoj elektromembránové technologie také rozšířil její použití při odsolování, získávání energie a obnově zdrojů z mořské vody a odpadních vod jak průmyslových, tak komunálních vod.

Literatura

1. Phaal, Robert; Farrukh, Clare J.P.; Probert, David R. (2004). "Technology roadmapping—A planning framework for evolution and revolution". *Technological Forecasting and Social Change*. 71 (1–2): 5–26
2. Wells R., Phaal R. (2004). Technology roadmapping for a service organization. *Research Technology Management* 47 (2): 46–50.
3. Kostoff R.N., Boylan R., Simons G.R., (2004). Disruptive technology roadmaps. *Technological Forecasting and Social Change* 71 (1–2): 141–159.
4. Groenveld, P. (1997). Roadmapping integrates business and technology. *Research - Technology Management*, 40(5), pp. 48-55.
5. www.iea.org
6. Ministerstvo zemědělství ČR. (2021). Zpráva o stavu vodního hospodářství ČR v roce 2020, ISBN 978-80-7434-626-2
7. Silva, L. L., Moreira, C. G., Curzio, B. A., & da Fonseca, F. V. (2017). Micropollutant removal from water by membrane and advanced oxidation processes—a review. *Journal of Water Resource and Protection*, 9(05), 411.
8. Suwaileh, W., Pathak, N., Shon, H., & Hilal, N. (2020). Forward osmosis membranes and processes: A comprehensive review of research trends and future outlook. *Desalination*, 485, 114455.
9. Tang, C. Y., Yang, Z., Guo, H., Wen, J. J., Nghiem, L. D., & Cornelissen, E. (2018). Potable water reuse through advanced membrane technology
10. A. Campione, L. Gurreri, M. Ciofalo, G. Micale, A. Tamburini, A. Cipollina. (2018). Electrodialysis for water desalination: a critical assessment of recent developments on process fundamentals, models and applications, *Desalination*, 434
11. Abdullah, N., Yusof, N., Lau, W. J., Jaafar, J., & Ismail, A. F. (2019). Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 76, 17-38

Membránové procesy v potravinářství 2022

Editor: **Česká membránová platforma, z.s.**

Vydala: **Česká membránová platforma, z.s.**
Mánesova 1580/17, 470 01 Česká Lípa

**Česká technologická platforma pro potraviny
při Potravinářské komoře ČR,**
Areál Markland Klimacentrum, a.s.
Počernická 96/272 ,108 03, Praha 10 - Malešice

Tisk: **Akord Chomutov s.r.o. ,**
Na Příkopech 901/3, 3, Chomutov 430 01

Rok vydání: **2022**

ISBN: 978-80-907673-9-3

ISBN: 978-80-88019-49-7